

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

REVUE DE MÉTALLURGIE

TOME III, N° 2

1958

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

REVUE DE MÉTALLURGIE

TOME III

1958

N° 2

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

COMITÉ DE RÉDACTION

TRAIAN T. NEGRESCO, membre de l'Académie de la
République Populaire Roumaine — *rédacteur en chef*;
ST. MANTEA; GH. Vanci; TR. DUMITRESCU;
S. BERTU; IRINA CORNEA.

REVUE DE MÉTALLURGIE
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
JOURNAL OF METALLURGY
ZEITSCHRIFT FÜR METALLURGIE

Tome III, N° 2	SOMMAIRE СОДЕРЖАНИЕ CONTENTS INHALT	1958
H. ДЖЕРУ, П. ИЛИЕСКУ, А. МОРОЯНУ и Е. КРУЧИАНУ, О структуре и магнитных свойствах некоторых сплавов системы Fe-C-Al		
TRAIAN DUMITRESCU, VALENTIN MEDELEANU, MARIA NICOLAID and ION DINU, Acid-resistant silicon nodular cast irons	5	19
I. CORNEA and S. ZĂMÎRCĂ, On the problem of corrosion resistance of stainless steel	29	
Л. СОФРОНИ и Р. П. ТОДОРОВ, К вопросу образования усадочных раковин в чугунах	41	
I. HUBER PANU et EMIL POPA, Contribution à l'établissement d'une méthode de calcul de la capacité des broyeurs.	59	
CORNEL PANDELESCU, Untersuchungen über die Anwendungsmöglichkeiten des Schwimm- und Sinkverfahrens bei der Vorkonzentrierung eines in der RVR vorkommenden komplexen Sulfiderzes	85	
MARIA BOLGIU, Les spectres de température et leurs utilisations. Un nouveau moyen pour l'étude de la matière. Exemples d'application pratique, dans le cas du fer et de quelques aciers	113	
INFORMATIONS		
C. PANDELESCU, Participation du Centre de Recherches de Métallurgie à la session scientifique de l'Académie de la République Populaire Roumaine les 26 et 27 septembre 1957	123	
B. ROTENSTEIN, Symposium organisé par le combinat métallurgique de Reșița	125	
NOTES		
C. PANDELESCU, La conférence nationale sur « La technique nouvelle de préparation des minerais »	127	

RÉDACTION: CENTRE DE RECHERCHES DE MÉTALLURGIE
BUCAREST, 41, STRADA FOIȘORULUI

LA RÉPRODUCTION DES ÉTUDES PARUES DANS CETTE REVUE EST PERMISE
À CONDITION D'EN INDIQUER LA SOURCE

Н. ДЖЕРУ, П. ИЛИЕСКУ, А. МОРОЯНУ и Е. КРУЧИАНУ
**О СТРУКТУРЕ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВАХ НЕКОТОРЫХ
СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe-C-Al**

1. Введение

Основной целью произведенных до настоящего времени исследований сплавов системы Fe-C-Al являлось определение их структурного облика и диаграммы состояния, а также, хотя и в меньшей мере, определение физико-механических свойств, характеризующих сплавы, принадлежащие к этой системе. Ввиду того что этим исследованиям в большинстве случаев были подвергнуты сплавы с повышенным содержанием железа, сведения относительно системы Fe-C-Al ограничиваются частью диаграммы в сторону повышенного содержания Fe (максимум 4% C и 20—30% Al).

В этой области было достигнуто полное совпадение полученных различными исследователями результатов [1], [2], [3], [4] относительно структурных форм и существующих фаз. Так, например, известно, что добавление алюминия к сплавам Fe-C вызывает прежде всего значительные структурные превращения. Эти превращения происходят в направлении изменения количественного соотношения между различными компонентами (при одинаковом содержании углерода количество перлита возрастает одновременно с увеличением содержания алюминия), а также в направлении изменения степени их дисперсности (с увеличением содержания алюминия перлит становится все мельче). При достижении известного процента содержания алюминия появляются новые фазы, как например графит, или промежуточная фаза ϵ с кубической решеткой [3].

Одновременно с этими структурными изменениями отмечены также и более глубокие превращения, касающиеся самой природы фаз, как например изменения состава и сетчатой структуры феррита или цементита [3].

Твердый раствор α может растворить до 35% алюминия; в зависимости от количества растворенного алюминия получаются твердые растворы α с беспорядочным распределением атомов или со сверхструктурой, соответствующей формуле Fe_3Al или FeAl [3].

Такеда [3] полагает, что цементит растворяет известную часть алюминия, вследствие чего приобретает аналогичные с фазой цементита системы Fe-W-C свойства.

Для определения диаграммы состояния были сделаны многочисленные попытки передать изображения вертикальных и горизонтальных разрезов через диаграмму [3], [4] (естественно, также лишь в области наибольшего содержания железа).

Из-за сложности вопроса и чрезвычайной трудности проведения опытов, исследователями были получены весьма различные результаты, вследствие чего вопрос, касающийся областей устойчивости, соответствующих каждой фазе, остался еще не выясненным.

Исследователи расходятся также во мнениях и в отношении природы фазы ϵ . В то время как О. В. Кейль и О. Юнгвирт [1] считают фазу ϵ карбидом железа и алюминия, А. Б. Эверест [4] придерживается обратного мнения. Сенкен и Пивоварский [2] сопоставляют ее с фазой Fe-Si в сплавах Fe-Si-C. Моррал [3] на основании микроскопических исследований и кристаллографического анализа пришел к заключению, что фазе ϵ соответствует кубическая решетка с четырьмя атомами в одной ячейке. Атомы алюминия занимают углы элементарного куба, в то время как атомы железа занимают центры граней куба.

Эта структура соответствует формуле Fe_3Al . Моррал указывает и на то, что фаза ϵ содержит также и 4% С.

Что касается физико-механических свойств этих сплавов, наши сведения еще более ограничены, ввиду того что до настоящего времени этому вопросу исследователями уделялось очень мало внимания. Так, например, о магнитных свойствах сплавов Fe-C-Al известна лишь одна, более подробная работа физика И. Л. Сночека [5]. В упомянутой работе подчеркивается возможность практического использования со значительным экономическим эффектом некоторых сплавов данной системы в качестве «магнитно-жестких» материалов.

Учитывая особое значение данного вопроса как с теоретической, так и с практической точек зрения, считаем, что для выявления различных его сторон, требуется проведение ряда систематических исследований. В нижеследующем авторы настоящей статьи задались целью внести свой вклад в разрешение этого важного вопроса.

2. Выбор материалов для исследования и их выплавка

Представленные в настоящей работе исследования основаны на изучении примерно 50 сплавов системы Fe-C-Al, с большим содержанием железа. Выбор этих сплавов был сделан таким образом, чтобы их состав покрыл область от 1 до 2,3% С и от 1 до 13% Al. Состав сплавов приведен в таблице 1.

Исследованные сплавы были выплавлены в индукционной электропечи емкостью 180 кг. Из одной шихты отливалося примерно 6 сплавов с различным содержанием алюминия, но с одинаковым содержанием углерода.

В качестве исходного материала была использована сталь с 0,45% С, чистый алюминий и графитовые электроды.

Отливка как в виде цилиндрических прутков диаметром = 10 мм, длиной 350 мм, так и в виде брусков прямоугольного сечения 10/20/350 мм производилась в формовочных шишках; из этих отливок были изготовлены темплеты для микроскопического исследования и опытные образцы для магнитных определений.

Таблица 1

№ сплава	Химический состав				№ сплава	Химический состав			
	C	Al	Mn	Si		C	Al	Mn	Si
1	1,15	1,80			25	1,73	6,18		
2	1,16	4,05			26	1,68	6,64		
3	1,17	6,35			27	1,62	7,80		
4	1,13	7,25			28	1,86	6,80	0,14	0,30
5	1,35	5,55	0,19	0,30	29	1,84	7,22	0,37	0,33
6	1,28	6,52	0,21	0,39	30	1,80	7,60	0,18	0,47
7	1,26	7,22	0,22	0,42	31	1,72	7,98	0,20	0,42
8	1,29	8,50	0,19	0,51	32	1,79	8,49	0,19	0,46
9	1,28	10,33	0,20	0,55	33	1,78	9,22	0,25	0,75
10	1,16	12,69	0,19	0,51	34	1,87	1,60		
11	1,30	1,14			35	1,78	4,66		
12	1,33	4,50			36	1,85	5,96		
13	1,30	6,80			37	1,83	7,00		
14	1,31	7,02			38	1,85	7,93		
15	1,26	9,01			39	1,9	9,00		
16	1,21	11,0			40	2,38	4,00	0,17	0,30
17	1,59	3,12			41	2,37	6,36	0,45	0,30
18	1,69	5,56			42	2,41	7,30	0,16	0,31
19	1,57	7,13			43	2,38	8,30	0,18	0,31
20	1,65	7,70			44	2,36	9,15	0,16	0,31
21	1,59	8,20			45	2,32	10,20	0,27	0,41
22	1,58	8,50			46	2,35	12,00	0,25	0,30
23	1,72	3,05							
24	1,67	7,00							

3. Методы исследования

Все материалы были подвергнуты микроскопическому анализу как в литом состоянии, так и в разнообразных структурных состояниях, полученных путем различных термообработок. На одинаковых материалах производились определения остаточной индукции и определения в коэрцитивном поле; магнитные определения производились при помощи пермеаметра баллистическим методом, причем был использован баллистический гальванометр со следующими постоянными: $0,3 \cdot 10^{-8}$ С/мм и

$0,6 \cdot 10^{-9}$ А/мм. Параллельно с этим материалы в литом состоянии подвергались и термомагнитному анализу. Схема установки приведена на рис. 1.

Характерным для использованной установки является свободное падение нагретого образца в баллистическую катушку, подключенную

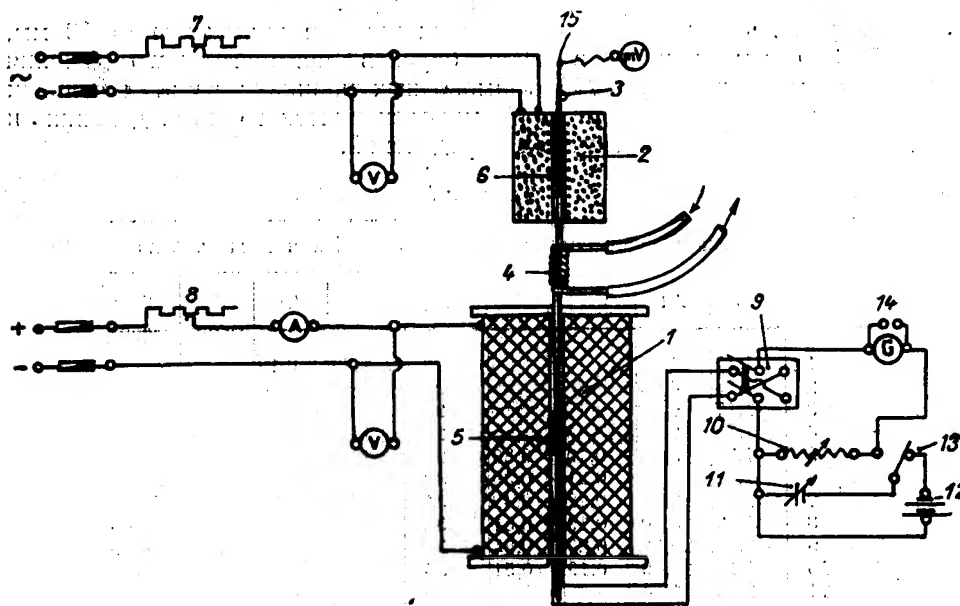


Рис. 1. — Схема термомагнитной установки

1. Намагничивающая катушка; 2. Электроды сопротивления; 3. Направляющая труба; 4. Охладитель; 5. Баллистическая катушка; 6. Образец; 7. Реостат; 8. Реостат; 9. Инвертер; 10. Декадный ящик сопротивления; 11. Декадный ящик с эталонными конденсаторами; 12. Аккумулятор; 13. Маятниковый контентор; 14. Баллон со ртутью; 15. Термопара.

посредством эталонирующей системы к баллистическому гальванометру с вышеуказанными техническими данными. Для магнитных определений были использованы пробные образцы прямоугольного сечения 10/20/80 мм. Для термомагнитного анализа были использованы цилиндрические образцы диаметром 6 мм, длиной 100 мм. В общем, приведенные в таблицах значения представляют среднюю 3 определений на одинаковых образцах.

4. Результаты проведенных экспериментов

Микроскопическое исследование сплавов в литом состоянии привело приблизительно к тем же результатам, которые были получены и при проведенных ранее работах. Микроструктуры, соответствующие литому состоянию сплавов 5, 6, 7, 8, 9, 10, 25, 26, 27 и 47 показаны на рис. 2 — 11.

Рис. 2.— Сплав 5—1,35 %C ; 5,55 % Al.
Структуралитное состояние.
Травление 2% ниталом 250 ×.



Рис. 3.— Сплав 6 —1,28% C ; 6,52 %
Al. Структуралитное состояние.
Травление 2% ниталом 250 ×.



Рис. 4.— Сплав 7 —1,26 % C ; 7,22 %
Al. Структуралитное состояние.
Травление 2% ниталом 250 ×.

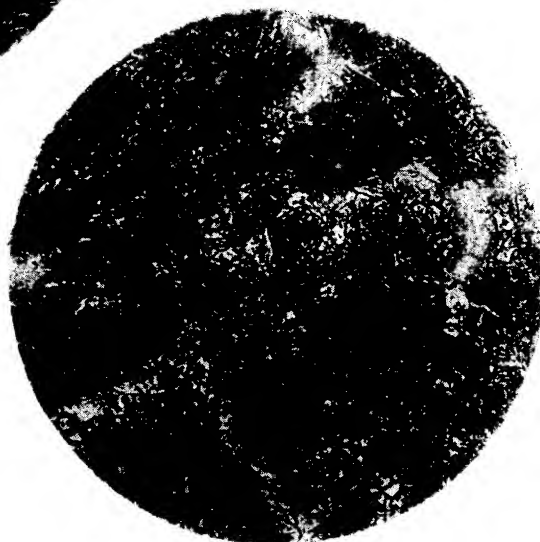


Рис. 5. — Сплав 8 — 1,29% С; 8,50%
Al. Структуралитное состояние.
Травление 2% ниталом 250 ×.

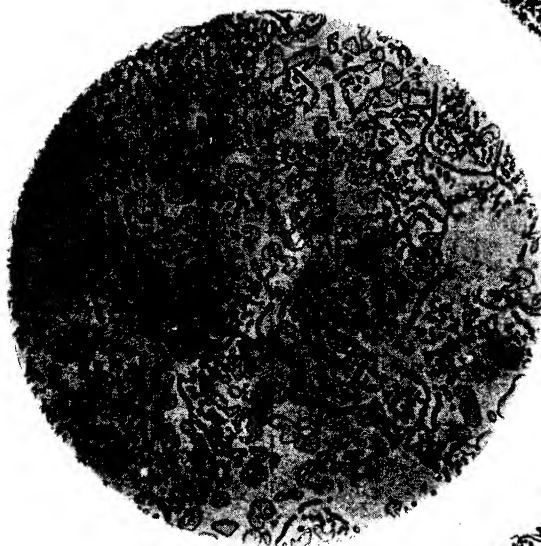


Рис. 6. — Сплав 9 — 1,28% С; 10,33%
Al. Структур: литое состояние.
Травление 2% ниталом 250 ×.

Рис. 7. — Сплав 10 — 1,16% С; 12,69%
Al. Структуралитное состояние.
Травление 2% ниталом 250 ×.



Рис. 8. — Сплав 25—1,73% С; 6,18%
Al. Структуралитное состояние.
Травление 2% ниталом 250 ×.

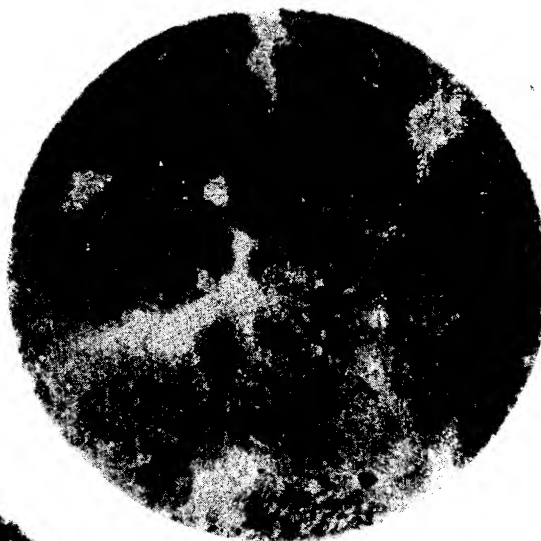


Рис. 9. — Сплав 26—1,68% С; 6,64%
Al. Структуралитное состояние.
Травление 2% ниталом 250 ×.



Рис. 10. — Сплав 47 —1,67% С; 7%
Al. Структуралитное состояние.
Травление 2% ниталом 250 ×.

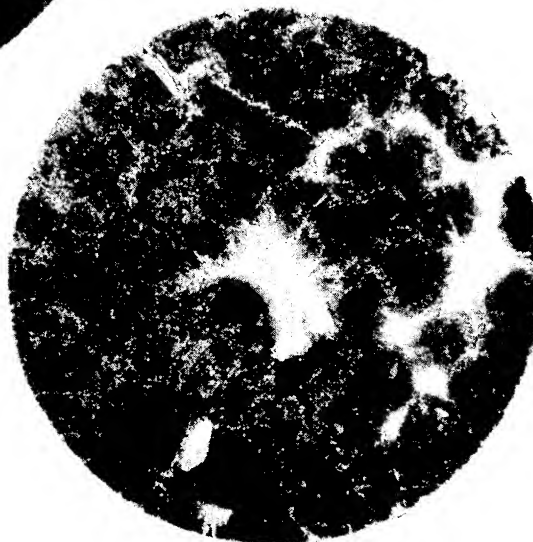


Рис. 11. — Сплав 27—1,62% С; 7,8%
Al. Структуралитное состояние.
Травление 2% ниталом 250 ×.



Рис. 12.—Сплав 5 — 1,35% С; 5,55%
Al. Структуралитное состо ние.
Травление 2% ниталом 250 ×.

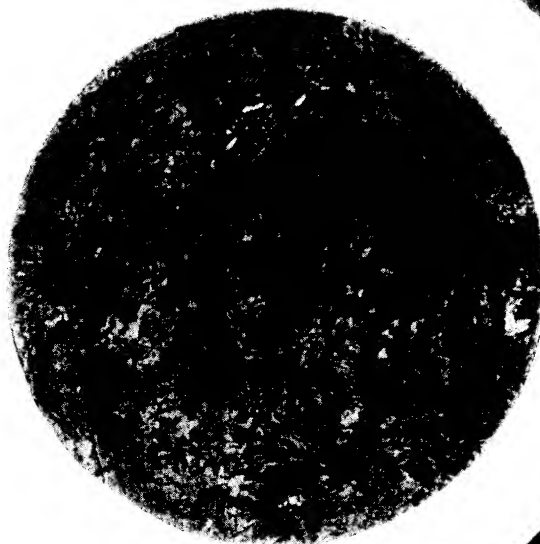


Рис. 13. — Сплав 4—1,13% С. 7,25%
Al. Структуралитное состояние.
Травление 2% ниталом 250 ×.



Рис. 14.—Сплав 14—1,31% С; 7,02%
Al. Структуралитное состояние.
Травление 2% ниталом 250 ×.



Рис. 15.—Сплав 29—1,84% С; 7,22%
Al. Структуралитное состояние.
Травление 2% ниталом 250 ×.



Рис. 16. — Сплав 42—2,41% С; 7,3%
Al. Структуралитное состояние.
Травление 2% ниталом 250 ×.



На этих микрографиях, представляющих две серии сплавов с постоянным содержанием углерода, можно заметить структурные превращения, произошедшие в результате повышения содержания алюминия. Так, для сплавов 5 — 10 (приблизительное содержание углерода 1,28%) при пониженных содержаниях алюминия можно заметить, помимо очень мелкого перлитового компонента, также и фазу белого цвета, незаметную уже при содержании 7,2% алюминия.

Учитывая, что алюминий перемещает влево эвтектоидную точку диаграммы Fe-C, нельзя допустить ферритового происхождения этой фазы. Нельзя также допустить и ее цементитовой природы, так как эта фаза не чернеет при травлении пикратом натрия (рис. 12).

Кейль и Юнгвирт считают, что эта фаза образуется в результате явления сегрегации. Эта гипотеза подтверждается Пивоварским, который показал, что продолжительный нагрев приводит к исчезновению белой фазы. Во время наших опытов эта фаза совершенно исчезла в результате отжига в течение 1½ часа при 1180°С.

Что же касается перлитной структуры, было установлено, что при небольшом содержании алюминия перлит является очень мелким: при повышенном содержании (~7% Al) перлит становится зернистым и все более крупным, а при превышении 8—9% Al постепенно стремится к крупноферритоидальной форме. При одинаковом содержании алюминия (рис. 4, 10, 13, 14, 15, 16) повышение содержания примерно до 1,65% углерода вызывает появление известных изменений микроструктуры, сводящихся к тому, что тонкопластинчатый перлит начинает терять свой пластинчатый вид.

Термомагнитные анализы, приведенные на рис. 17—26, выявляют, в свою очередь, значительные структурные превращения. При незначительных содержаниях алюминия (рис. 17) наблюдается наличие двух ферромагнитных фаз, с очень близкими к ферриту и цементиту точками Кюри. По мере возрастания содержания алюминия (при одинаковом содержании углерода) точка Кюри феррита непрерывно понижается; при достижении 12,69% Al она падает примерно до 600° (рис. 22). При этом магнитное насыщение феррита постепенно понижается примерно от 410 условных единиц для сплава 5 (рис. 17) до 280 условных единиц для сплава 10 (рис. 22).

Точка Кюри цементита понижается с уменьшением содержания алюминия и с одновременным влиянием его на магнитное насыщение пробного образца; при содержании 8,50% алюминия она становится незаметной.

При дальнейшем повышении содержания алюминия термомагнитные кривые (рис. 21, 22, 25, 26) вновь указывают на присутствие, кроме феррита, еще и фазы, имеющей все более и более заметное влияние на магнитное насыщение образца и со все более высокой точкой Кюри.

Сопоставление результатов микроскопического исследования с результатами термомагнитного анализа позволяет вывести некоторые заключения относительно природы существующих фаз.

Как было отмечено выше, в сплавах, содержащих пониженный процент алюминия, находятся в виде фаз феррит и цементит. Непрерыв-

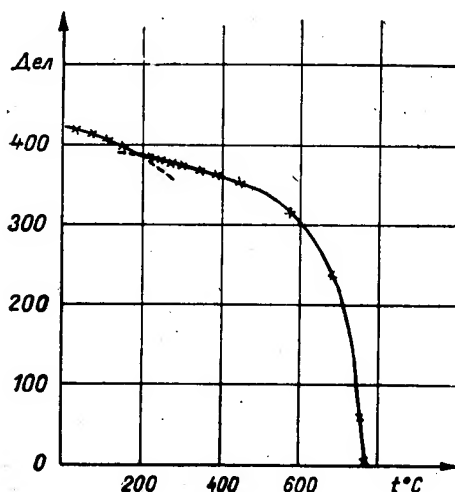


Рис. 17. — Сплав 5 — 1,35% С;
5,5% Al. Без термообработки.

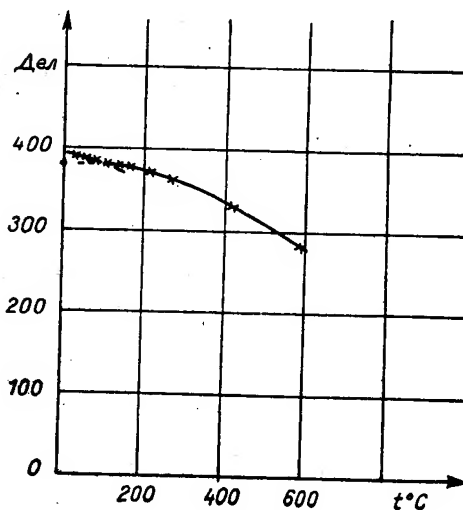


Рис. 18. — Сплав 6 — 1,28% С;
6,5% Al. Без термообработки.

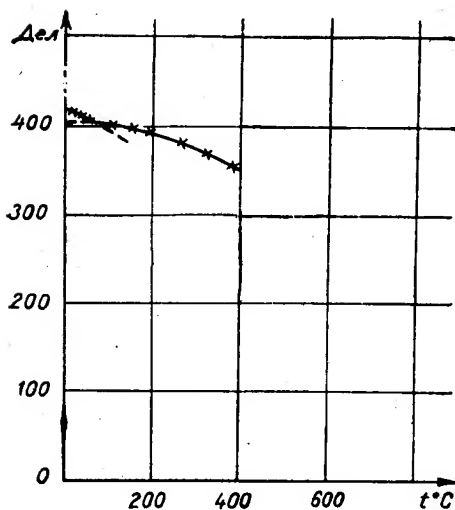


Рис. 19. — Сплав 7 — 1,26% С;
7,22% Al. Без термообработки.

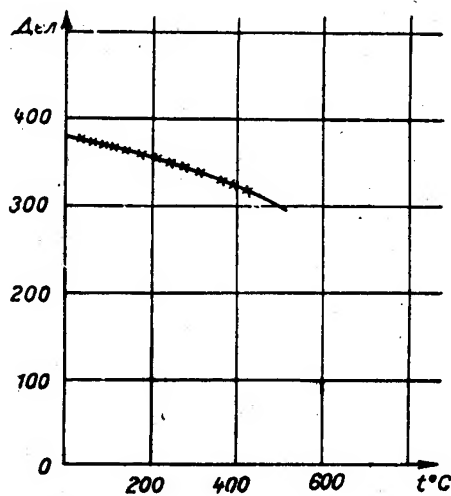


Рис. 20. — Сплав 8 — 1,29% С;
8,50% Al. Без термообработки.

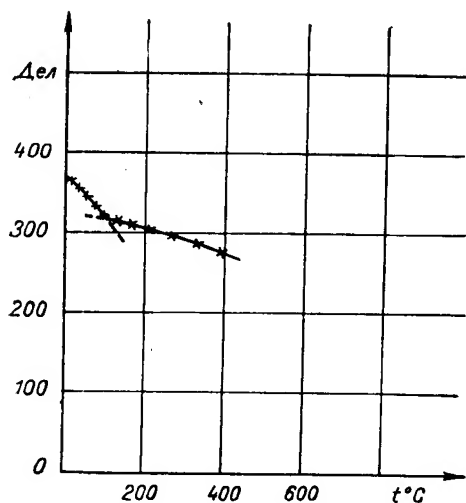


Рис. 21. — Сплав 9 — 1,28% С;
10,33% Al. Без термообработки.

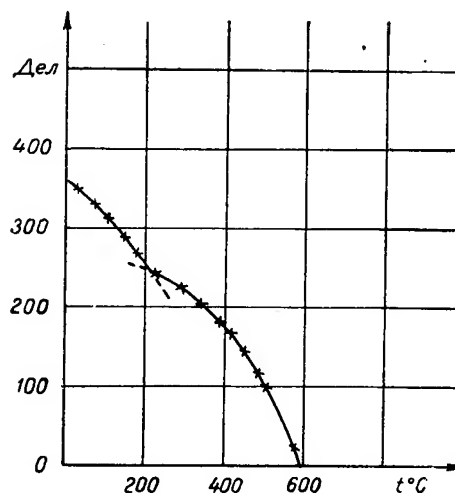


Рис. 22. — Сплав 10 — 1,16% С;
12,60% Al. Без термообработки.

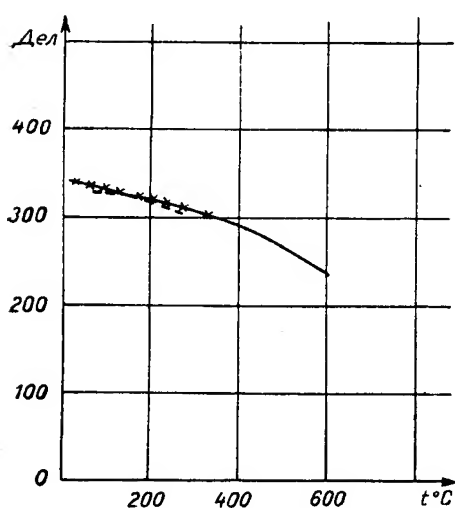


Рис. 23. — Сплав 28 — 1,86% С;
6,80% Al. Без термообработки.

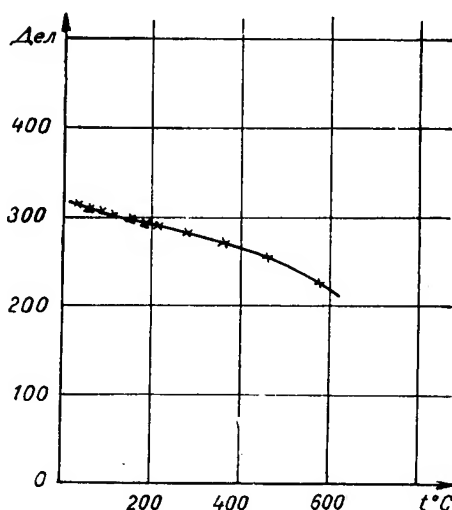


Рис. 24. — Сплав 30 — 1,80% С;
7,60% Al. Без термообработки.

ное понижение точки Кюри в цементите, указываемое термомагнитными кривыми, доказывает, что цементит изменяет свой состав по мере увеличения содержания алюминия. Это изменение состава происходит, очевидно, путем постепенного замещения атомов железа в карбиде железа атомами алюминия, причем получается карбид типа $(\text{Fe,Al})_3\text{C}$.

Как видно из результатов микроскопического анализа, понижение влияния цементита на полное намагничивание образца объясняется именно изменением состава цементита, а никак не уменьшением его количества.

Постепенное повышение точки Кюри и магнитного насыщения этой фазы в сплавах, содержащих более 8% Al, а также имеющие

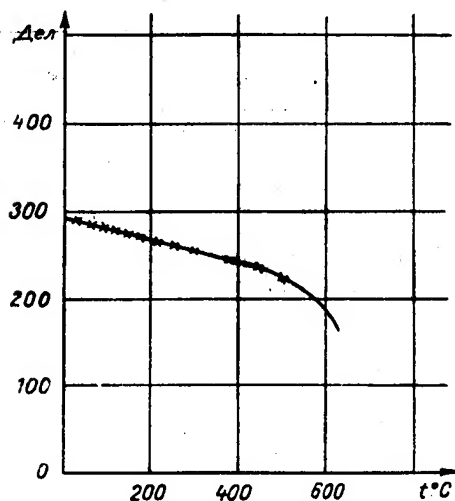


Рис. 25. — Сплав 32 — 1,79% С;
8,94% Al. Без термообработки.

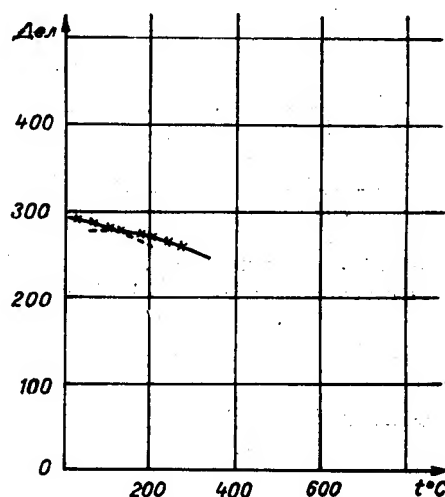


Рис. 26. — Сплав 33 — 1,78% С;
9,22% Al. Без термообработки.

место структурные изменения, указывают на то, что в данном случае не может быть и речи о цементитовой фазе.

В сплавах, содержащих примерно 8% Al, происходят более значительные превращения, чем простое замещение железа в цементите, приводящие, как указывает рентгенографическим путем Моррал, к новой фазе с собственной решеткой.

Как видно из термомагнитного анализа, эта фаза, названная ϵ , не имеет определенного состава, причем соответствующая точка Кюри повышается одновременно с содержанием алюминия в сплаве, достигая примерно 200°С при 12,69% Al (рис. 22). Вместе с тем происходит значительное возрастание ее магнитного насыщения. Участие фазы ϵ в полном намагничивании образца нельзя все же отнести целиком за счет возрастания ее магнитного насыщения, и, как это видно из микрофотографий 6 и 7, оно происходит также из-за количественного роста.

Рис. 27. — Сплав 5 — 1,35% С;
5,5% Al. Закалка в масле от 1 160°С.
Травление 2% ниталом 250 ×.



Рис. 28. -- Сплав 4 — 1,13% С;
7,25% Al. Закалка в воздухе от
1 160°С. Травление 2% ниталом
250 ×.

Рис. 29. — Сплав 4 — 1,13% С;
7,25% Al. Закалка в масле от 1 160°С.
Травление 2% ниталом 250 ×.

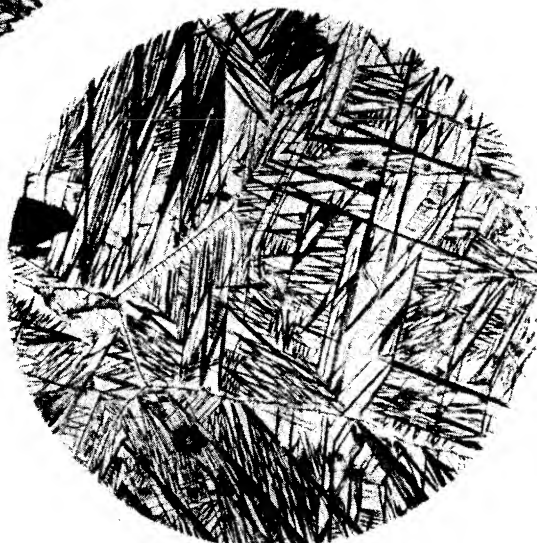


Рис. 30. — Сплав 23 — 1,72% С;
3,05% Al. Закалка в воздухе от 1 160°C.
Травление 2% ниталом 250 ×.

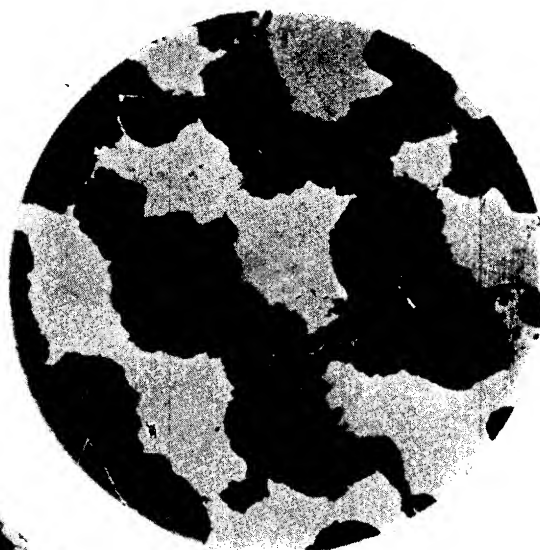


Рис. 31. — Сплав 26 — 1,68% С;
6,64% Al. Закалка в воздухе от 1 160°C.
Травление 2% ниталом 250 ×.

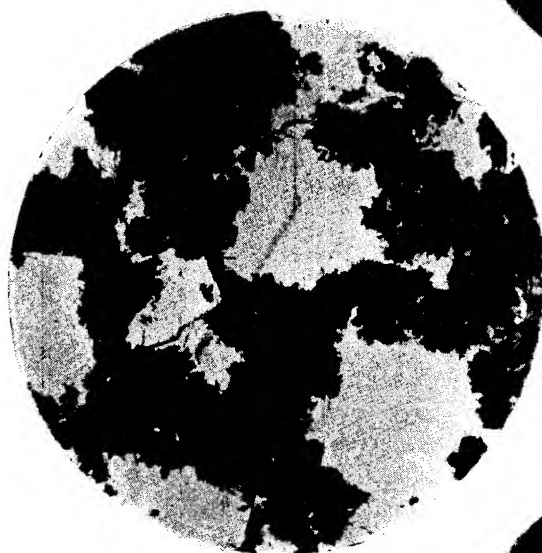


Рис. 32. — Сплав 23 — 1,72% С;
3,05% Al. Закалка в масле от 1 160°C.
Травление 2% ниталом 250 ×.



Рис. 33. — Сплав 26 — 1,68% С;
6,64% Al. Закалка в масле от 1160°C.
Травление 2% ниталом 250 ×.

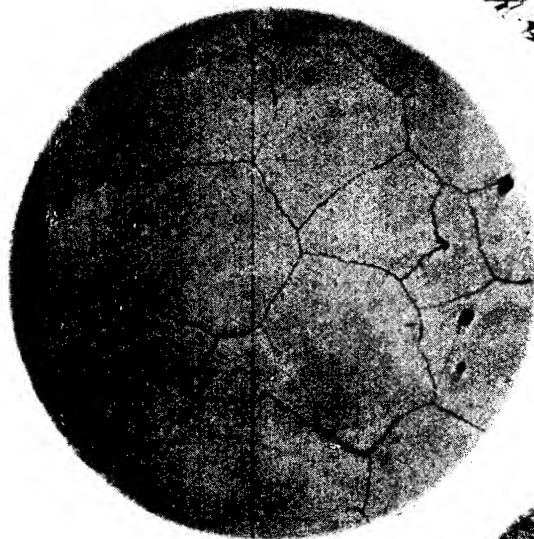


Рис. 34. — Сплав 27 — 1,62% С;
7,8% Al. Закалка в воздухе от 1160°C.
Травление 2% ниталом 250 ×.

Рис. 35. — Сплав 27 — 1,62% С;
7,8% Al. Закалка в масле от 1160°C,
с 3-х часовым отпуском при 400°C.
Травление 2% ниталом 250 ×.



Далее были исследованы структурные формы и магнитные свойства, полученные путем закалки в различных средах. Температура нагрева под закалку была выбрана в 1160°C . Охлаждение — воздушное, масляное, водяное, а также в печи.

При охлаждении в печи, кроме гомогенизации и исчезновения белой фазы, отмеченной в сплавах с пониженным содержанием алюминия и углерода, других значительных изменений не получено.

В сплавах с пониженным содержанием углерода (1,1—1,3%) и с содержанием алюминия менее 8%, воздушное, масляное или водяное охлаждение привело к получению мартенситных структур и в некоторых случаях с остаточным аустенитом или трооститом (рис. 27, 28, 29). Сплавы этой категории, закаленные в тех же условиях, но с большим содержанием алюминия, заметных изменений первоначальной структуры не представляют. При более повышенном содержании углерода, воздушная закалка приводит к получению структур, образованных из мартенсита и троостита (рис. 30 и 31). В некоторых случаях (рис. 30) граница бывших аустенитных зерен является окружающей сеткой приходящего цементита. Масляное и водяное охлаждение этих же материалов приводит, в порядке повышения содержания алюминия, к структурам, образованным из остаточного аустенита и мартенсита (рис. 32 и 33) или в некоторых случаях из аустенита с выделениями фазы ϵ .

При отпуске материала до температуры 300°C , начиная с мартенситных структур, заметных изменений микроструктуры не наблюдалось. Отпуск при более высоких температурах приводит к постепенному распаду игл мартенсита, переходящих в очень тонкую смесь феррита и фазы ϵ .

В результате отпуска материала с аустенитной структурой переходят в мартенсит и далее в феррит и фазу ϵ (рис. 35). Превращение аустенита в мартенсит происходит в сплаве с 1,85% C и 7,9% Al, со сравнительной большой скоростью в сравнительно узком диапазоне температур ($280\text{—}320^{\circ}\text{C}$), и продолжается затем одновременно с переходом мартенсита в феррит и фазу ϵ , примерно до 600°C , когда преобразование становится полным (рис. 36).

Термомагнитный анализ некоторых сплавов, закаленных на аустенит и отпущенных при температуре в 450° в течение 3 часов (рис. 37), показывает, что при таких условиях отпуска превращение охватило примерно лишь 1/3 часть общего объема материала. При нагреве отмечается непрерывное падение магнитного насыщения до температуры 280°C . Далее следует заметное повышение магнитного насыщения примерно до 640°C , после чего изменения намагничивания с ростом температуры принимает соответствующий ферриту ход. При охлаждении описывается термомагнитная кривая, подобная ферриту, причем присутствия какой-либо другой ферромагнитной фазы не выявляется. Однако опускающаяся ветвь кривой нагрева, соответствующая температурам до 280°C , позволяет заключить, что при произведенном отпуске произошло также выделение фазы ϵ , повышенная точка Кюри которой указывает на большое содержание алюминия. Повышение магнитного насыщения в интервале температур $280\text{—}640^{\circ}\text{C}$, выявленное поднятием

кривой нагрева в этом температурном интервале, объясняется продолжением превращения: аустенит — мартенсит — феррит + фаза ϵ .

То обстоятельство, что при охлаждении не выявляется точка Кюри фазы ϵ , объясняется, очевидно, изменением первоначального состава фазы ϵ , постепенно переходящей во время нагрева от большого содер-

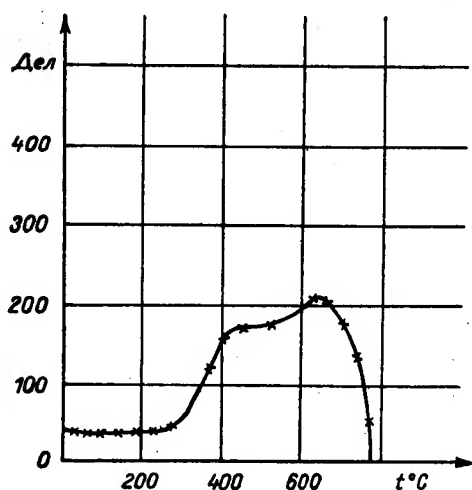


Рис. 36. — Сплав 38 — 1,85% С; 7,93% А. Закалка в масле от 1160°C.

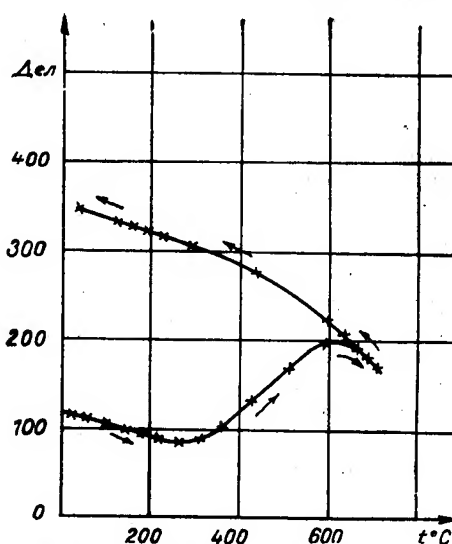


Рис. 37. — Сплав 21 — 1,69% С; 8,20% Аl. Закалка в масле от 1160°C, с 3-часовым отпуском при 450°C.

жания алюминия к содержаниям, соответствующим равновесному распределению последнего между фазой ϵ и ферритом.

Результаты магнитных измерений указаны в таблице 2. Анализ этих результатов полностью подтверждает приведенные выше замечания в связи со структурным превращением, вызванным изменением химического состава и термообработкой. Так, например, остаточная индукция сплавов, имеющих примерно 1,28% углерода (таблица 2, сплавы 5, 6, 7, 8, 9, 10 в литом состоянии), понижается при содержании примерно 8% Аl. Вообще коэрцитивное поле сплавов в литом состоянии невелико. После закалки получают более низкие остаточные индукции, причем замечается рост коэрцитивного поля. Следует отметить относительно большое значение коэрцитивного поля, получающееся в результате воздушной или масляной закалки некоторых материалов, содержащих от 1,5 до 1,8% С и от 7 до 8,5% Аl (таблица 2, сплавы 21, 31 и т. д.).

По структуре этим материалам соответствует аустенит с выделениями фазы ϵ . При отсутствии фазы ϵ (сплав 26 с масляной и водяной закалкой или сплав 27 с масляной закалкой) как коэрцитивное поле, так и остаточная индукция имеют очень пониженные значения. Путем недолгого отпуска при температурах 300 — 350°C получается иног-

Таблица 2

№№ пп.	№ сплава	Термообработка			Гаусс	Эрстед
		Среда охлажден.	Температ. отпуска в °С	Длитель- ность от- пуска в часах		
1	5	—	—	—	6314	41
2	6	—	—	—	5904	35
3	7	—	—	—	5084	35
4	8	—	—	—	2624	35
5	9	—	—	—	2460	35
6	10	—	—	—	2200	35
7	23	—	—	—	4756	35
8	24	—	—	—	5904	38
9	25	—	—	—	6396	63
10	26	—	—	—	6724	61
11	27	—	—	—	574	35
12	17	—	—	—		
13	18	—	—	—		
14	19	—	—	—		
15	20	—	—	—		
16	21	—	—	—	3700	65
17	22	—	—	—		
18	28	—	—	—	4756	35
19	29	—	—	—	5740	35
20	30	—	—	—	4592	35
21	31	—	—	—	3480	35
22	32	—	—	—	2542	35
23	33	—	—	—	2780	35
24	48	—	—	—	2050	35
25	4	Воздух	—	—	4180	68
26	4	Масло	—	—	6806	35
27	4	Вода	—	—	2050	35
28	5	Воздух	—	—	6478	69
29	5	Масло	—	—	2460	50
30	5	"	300	I 1/2	5050	47
31	5	"	350	I 1/2	5494	46
32	5	Вода	—	—	2624	50
33	5	"	300	I 1/2	4018	55
34	5	"	300	3	3936	53
35	6	Воздух	—	—	6232	55
36	6	"	300	I 1/2	7928	80
37	6	"	300	3	7544	62
38	6	Масло	—	—	2952	52
39	6	"	350	I 1/2	5576	70
40	6	Вода	—	—	2196	55
41	6	"	300	I 1/2	5330	45
42	6	"	300	3	5248	50
43	7	Воздух	—	—	2624	35
44	7	"	300	I 1/2	6478	65
45	7	"	300	3	6560	56
46	7	Масло	—	—	2050	55
47	7	"	300	I 1/2	3280	65
48	7	"	300	3	3198	62
49	7	Вода	—	—	2378	41
50	7	"	300	I 1/2	3280	59
51	8	Воздух	—	—	2460	35

Таблица 2 (Продолжение)

№ пп.	№ сплава	Термообработка			Гаусс	Эрстед
		Среда охлаждения	Температура отпуска в °С	Длительность отпуска в часах		
52	8	Масло	300	1 1/2	3690	76
53	8	"	300	3	3690	69
54	8	"	350	1 1/2	4400	105
55	8	"	—	—	2870	55
56	8	Вода	—	—	2132	46
57	8	"	300	1 1/2	2542	50
58	8	"	300	3	6396	134
59	9	Воздух	—	—	2132	35
60	9	Масло	—	—	4018	35
61	9	"	350	1 1/2	2624	35
62	15	Воздух	—	—	6150	59
63	15	Масло	—	—	4510	120
64	15	Вода	—	—	1394	80
65	23	Воздух	—	—	5330	35
66	23	Масло	—	—	902	52
67	23	"	350	1 1/2	6396	35
68	26	Воздух	—	—	4018	158
69	26	Масло	—	—	200	61
70	26	Вода	—	—	250	35
71	26	"	600	1	7550	130
72	27	Масло	—	—	300	50
73	31	Воздух	—	—	6232	90
74	31	Масло	—	—	4387	264
75	31	Вода	—	—	861	296
76	27	Воздух	—	—	5700	165
77	21	Масло	—	—	1270	310
78	21	"	300	1	2500	315
79	21	"	300	2	2860	300
80	21	"	300	3	3500	310
81	21	"	300	4	3685	320
82	21	"	300	5	4500	315
83	21	"	350	1	4264	316
84	21	"	450	1	3321	240
85	21	"	500	1/2	3500	200
86	21	"	500	1	4100	180
87	21	"	500	1 1/2	4000	180
88	38	"	300	1/2	600	125
89	38	"	300	1 1/4	2100	220
90	38	"	300	2 1/2	2300	200
91	38	"	400	1/2	2150	175
92	38	"	500	1/2	2400	165
93	38	"	500	1 1/2	3850	150
94	38	"	500	2	4100	150
95	38	"	500	3	4100	135
96	38	"	600	1/2	2150	175

да легкое повышение коэрцитивного поля, в первом случае одновременно с более значительным ростом остаточной индукции. Отпуск при более высоких температурах (400 — 500° С) или более продолжительный приводит всегда к постепенному понижению коэрцитивного поля, причем остаточная индукция продолжает расти. Во втором случае на-

чало отпуска всегда вызывает заметное повышение коэрцитивного поля и остаточной индукции. При более продолжительных отпусках отмечается и явление постепенного понижения коэрцитивного поля.

Наиболее благоприятное совмещение магнитных свойств было получено путем отпуска в течение одного часа при температуре 350°C . Считаем все же, что дальнейшее исследование влияния различных факторов на термическую обработку может привести к значительно более благоприятным результатам. В связи с этим полагаем, что особое значение имеет не только дисперсия фазы ϵ , но и состав последней, изменяющийся, как это было указано выше, во время отпуска от больших содержаний алюминия к малым, соответственно, от сильно ферромагнитного до слабо ферромагнитного.

Полученные экспериментальные результаты оправдывают уделенное этому вопросу внимание и указывают на практическую возможность и экономическую целесообразность использования этих сплавов в качестве «магнитно-жестких» материалов.

5. Выводы

а) Микроструктура сплавов Fe-C-Al видоизменяется вследствие увеличения содержания алюминия в сторону повышения степени дисперсии перлита до содержаний порядка 6—7% Al. При более высоких содержаниях пластинчатая структура постепенно исчезает, одновременно с появлением фазы ϵ , имеющей сфероидальную структуру.

б) Твердый раствор α постепенно обогащается алюминием, причем при содержании уже 12,69% Al и 1,16% C в сплаве точка Кюри понижается с 768°C примерно до 600°C .

в) Состав цементита постепенно изменяется одновременно с ростом содержания алюминия в сплаве, причем при содержании 7,22% Al и 1,26% C в сплаве точка Кюри перемещается с 213°C примерно до 90°C .

г) фаза ϵ появляется в сплавах, содержащих около 7% алюминия (в зависимости от содержания углерода), и может иметь различный состав.

д) Путем закалки в различных средах (вода, масло) можно получить либо мартенситовую, либо аустенитную структуру. Почти всегда одновременно выделяется и фаза ϵ .

е) Отпуск при температурах ниже 280°C видимых изменений микроструктуры не вызывает.

Переход аустенита в мартенсит и далее мартенсита в феррит и фазу ϵ происходит лишь при отпуске при более высоких температурах.

ж) Состав фазы ϵ изменяется в процессе отпуска. Вначале из твердого раствора выделяется богатая алюминием фаза ϵ ; при увеличении продолжительности выдержки или при повышении температуры отпуска в этой фазе наблюдаются постепенное уменьшение содержания Al и стремление к равновесному его содержанию.

з) Полезные, с точки зрения «магнитно-жестких» материалов, магнитные свойства можно получить в сплавах с примерно 8% Al и 1,4 — 1,7% C.

и) Наиболее благоприятные магнитные свойства получаются путем дисперсии и наиболее подходящего состава фазы ϵ . Это достигается закалкой на аустенит + фаза ϵ и отпуском при 350 — 400° C в течение 1 — 2 часов.

ЛИТЕРАТУРА

1. O. VAN KEIL, O. JUNGWIRT, Archiv für das Eisenhüttenwesen, 1930, 4, 221.
2. E. PIWOWARSKY, E. SONCHEN, Archiv für das Eisenhüttenwesen, 1931, 5, 117.
3. F. R. MORRAL, The Journal of the Iron and Steel Institute, 1934, 130, 419.
4. K. LONBERG, W. SCHMIDT, Archiv für das Eisenhüttenwesen, 1938, 11, 607.
5. И. Л. СНОЧЕК. Исследования в области новых ферромагнитных материалов. Москва, 1943, 108.

Доложено 26 сентября 1957 г.

ACID-RESISTANT SILICON NODULAR CAST IRONS

BY

TRAIAN DUMITRESCU, VALENTIN MEDELEANU,
MARIA NICOLAID and ION DINU

The acid-resistant silicon cast irons contain 14 to 18% Si, 0.3 to 0.8 % C, 0.3 to 0.8 % Mn, maximum 0.1% S and maximum 0.1 % P. When designed for special purposes, the cast irons of this type may contain molybdenum up to 3.5% and nickel up to 1 % [1], [2], [3].

The fundamental feature of these cast irons is their extremely high corrosion resistance in liquid and gaseous media, both at ambient and at higher temperatures. These cast irons have a very good resistance to the action of nitric acid, sulphuric acid and generally speaking to organic acids, at any concentration and temperature. Corrosion is also low in acid salt solutions and mine waters. They only resist the action of hydrochloric acid and alkalis if they are alloyed with nickel and molybdenum.

In spite of their excellent corrosion resistance over a wide range of media, the utilization of these cast irons is greatly reduced due to their poor mechanical properties, namely: a tensile strength not exceeding 8 kilos per sq. mm —, a very high brittleness, and a strongly marked sensibility to thermal shocks.

As a consequence of the association of these properties, the scraps due to cracking of the castings, either during their manufacturing process or when in service, are very numerous. There are references quoting up to 80 % castings cracked during the manufacturing process [3].

An additional and important unfavourable circumstance is the fact, that the manufacturing technology involves very many difficulties, and requires particular operating conditions and special equipment — such as an electric-arc furnace, a crucible furnace, or, at least, a rotary furnace.

The most difficulties are encountered in connection with the high gas absorbing capacity of the molten silicon cast irons. When these gases are present in large proportions, their elimination in the course of solidification causes the swelling of the castings or at least strongly marked blowholes.

In order to finally obtain a low carbon content, either by ensuring special raw materials for charging or by oxidizing, the bath must be maintained at high temperature, a fact which promotes the absorption of gases.

For these reasons, to produce sound castings, the silicon cast iron is processed in two distinct stages: the first stage comprises the melting, alloying and casting into ingots; the second stage includes the remelting of the ingots and the pouring of the moulds [3].

Aim of the present paper

Starting from the idea that the low values of the mechanical properties of silicon cast irons are determined not only by their high silicon content, but, to a certain extent, also by the shape and the distribution of the graphite as well as by the porosity of the material, and considering, also, the favourable effect of magnesium on the mechanical properties and compactness of ordinary grey cast iron, it is the purpose of the present paper to determine by experimental investigation the influence exerted on the properties of silicon cast iron by the treatment of cast irons of this type with magnesium.

Working conditions. Melting and alloying were carried out in an electric-arc furnace of 500 kilos capacity, with acid lining. The metal charge contained grey cast iron with: 3.35 % C, 2.30 % Si, 0.58 % Mn, 0.060 % S and 0.16 % P. The melting operation was conducted under neutral slag, composed of sharp sand, lime and bauxite. In the course of the alloying process the slag was diluted and liquified by the addition of silica sand, and bauxite glass waste. The alloying metal was ferrosilicon having a content of 75 % Si. To obtain the variation of the silicon content, the alloying operation was carried out in several stages, and, in order to maintain the homogeneity of the bath and to counterbalance temperature losses it was overheated after each addition of ferro-silicon. In order to reveal, in a more evident manner, the effect produced by magnesium on the properties of the silicon cast irons, no particular precautions with regard to the temperature were taken to prevent the formation of an excessive content of gases in the fluid bath in the course of the alloying and casting processes.

The treatment with magnesium was carried out by inoculating at a temperature of 1 400 to 1 450°C a proportion of 0.7 % metallic magnesium into ladles of approx. 80 kilos cast iron. This operation was carried out by means of a plunger provided with lateral holes, inside a metallic cabin, especially equipped for this purpose. A proportion of 0.3 % ferro-silicon with a silicon content of 75 % was used for modification.

Cylindrical test specimens were cast for mechanical and corrosion testings, in well dried sand moulds, with bottom gating. The pouring temperature ranged between 1 300 and 1 400°C.

After shakeout the test bars were annealed for three hours at 950°C and then cooled in the closed furnace, to eliminate internal stresses.

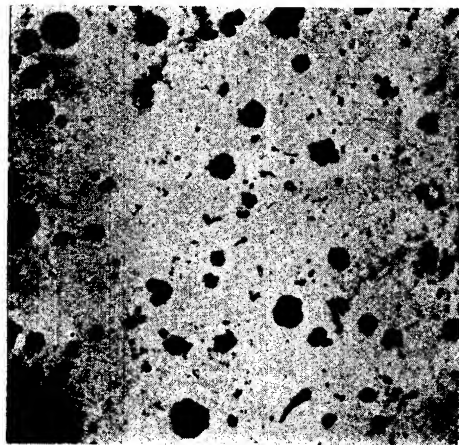


Fig. 1. — $\times 100$; non etched. Graphite nodules. Microstructure of cast iron No. 1.

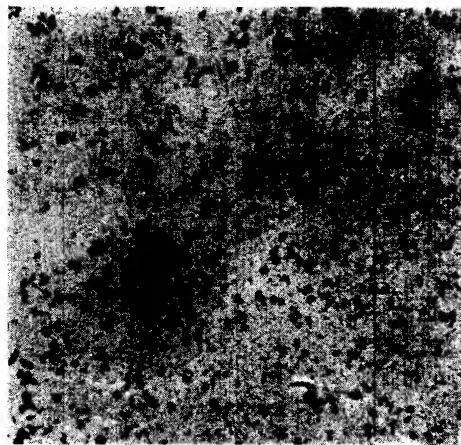


Fig. 2. — $\times 100$; non etched. Graphite nodules. Microstructure of cast iron No. 2.

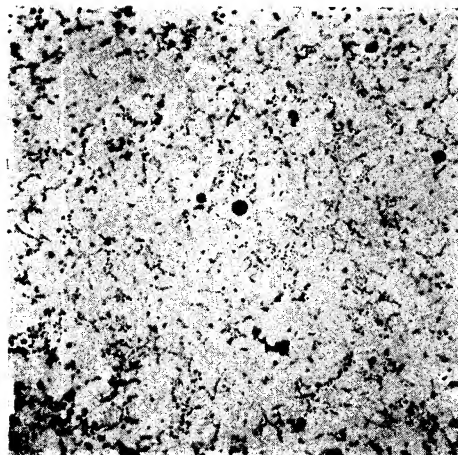


Fig. 3. — $\times 100$; non etched. Small graphite nodules in the eutectic network and large nodules inside the network meshes. Microstructure of cast iron No. 3.

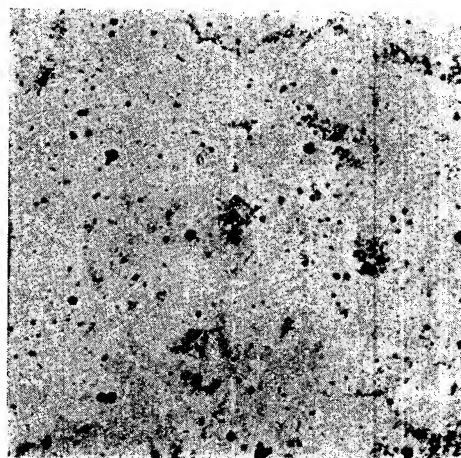


Fig. 4. — $\times 100$; non etched. Small graphite nodules in the eutectic network beside large nodules within the network meshes and Fe_3Si_2 compound crystals. Microstructure of cast iron No. 5.

Chemical compositions. Table 1 shows the chemical compositions of the cast test bars. The test bars of cast iron treated with magnesium carry the symbol numbers 1 to 7, those of cast iron not treated with magnesium the symbol numbers 8 to 12.

The silicon content of magnesium-treated cast irons ranges between 9.24 and 23.90 %, whereas for the others it ranges between 8.15 and 22.80 %.

The magnesium content is high and ranges between 0.170 and 0.290 %. The magnesium content rises, as it is normal, with the silicon content.

Table 1

Chemical composition of test bars

Sym- bol	C	Si	Mn	S	P	Mg	Remark
1	2.20	9.24	0.56	traces	0.15	0.170	Cast irons treated with magnesium
2	1.70	12.92	—	„	—	0.245	
3	1.50	14.22	—	„	—	0.250	
4	0.91	15.77	—	„	—	0.240	
5	0.57	16.26	—	„	—	0.280	
6	0.44	17.64	—	„	—	0.275	
7	0.42	23.90	—	„	—	0.290	
8	2.62	8.15	—	0.08	—	nil	Cast irons not treated with magnesium
9	2.40	10.28	—	—	—	„	
10	2.20	13.38	—	—	—	„	
11	1.14	17.55	—	—	—	„	
12	0.90	22.80	—	—	—	„	

The carbon content of the magnesium-treated cast irons drops from 2.20 to 0.42%, whereas that of the simple silicon cast irons, not treated with magnesium, decreases from 2.62 to 0.90 %. For silicon contents of close values, the carbon content of the magnesium-treated cast irons is much lower than that of the others. We ascribe this fact to the decrease of the solubility of carbon in the molten cast iron resulting from the presence in this cast iron of a large proportion of magnesium. As a matter of fact, the diminution of the carbon solubility in cast iron in the presence of magnesium is a well-known phenomenon, but this is much less apparent in the case of cast irons with silicon and magnesium contents ranging within usual limits.

Microstructures. Samples taken both from the test specimens designed for corrosion tests and from those designed for mechanical tests have been subjected to microstructural research.

Some of the microstructures representing silicon cast iron treated with magnesium are shown in figures 1 to 4.

The carbon is to be found here in the shape of graphite nodules, the size of which diminishes as the silicon content increases. In most cases, the very same microstructure shows nodules both of large dimensions uniformly distributed and of reduced dimensions in an interdendritic distribution. The existence in the microstructure of these nodules of various

dimensions and distribution led us to the presumption, that they were formed in different stages : there is reason to suppose that the larger sized nodules came into existence in the pre-eutectic phase, which is quite possible due to the increased silicon content, while the small nodules were formed in the course of the eutectic solidification. This assumption is supported also by the fact that the large nodules of uniform distribution were incorporated in the interior of the interdendritic network formed from the eutectic liquid.

The basic structure of the test bars No. 1 to 4 consists of Fe-Si solid solution crystals and that of the test pieces No. 5 to 7 of Fe-Si solid solution crystals and Fe_3Si_2 compound crystals.

As far as the macrostructure is concerned, the test specimens showed a compact structure, and their fracture surface presented a coarsely granulated aspect.

The microstructures of the silicon cast iron test bars not containing magnesium, consist of Fe-Si solid solution crystals and of graphite lamellae and plates, the size of which diminishes, as the Si content increases. In addition to this, Fe_3Si_2 compound appears in the microstructure of the No. 11 and No. 12 test bars.

From the macrostructural point of view the test bars presented a strongly marked porosity, and the fracture surface had a radial, fine-grained aspect.

Mechanical properties. Hardness

Cylindrical test specimens of 30 mm diameter and 25 mm length have been subjected to Rockwell hardness tests.

The results of these tests, given in Brinell hardness units, are specified in table 2 and represented in diagram 1.

Table 2

Hardness of silicon cast irons

Cast iron quality	Silicon nodular cast irons							Silicon lamellar cast irons				
Test bar symbols	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Si %	9.24	12.92	14.22	15.77	16.26	17.64	23.90	8.15	10.28	13.38	17.55	22.80
Hardness, Brinell	335	360	370	445	450	490	545	175	210	245	295	335

As can be seen from the diagram shown in figure 5 and the data contained in table 2, the hardness of silicon nodular cast irons is much

greater than that of silicon lamellar cast irons. Indeed, at practically the same silicon content, the hardness of cast iron No. 6 is 1.8 times that of cast iron No. 11.

It is to be noted that this increase of hardness appearing as a result of the presence of magnesium, of the graphite shape and the structural

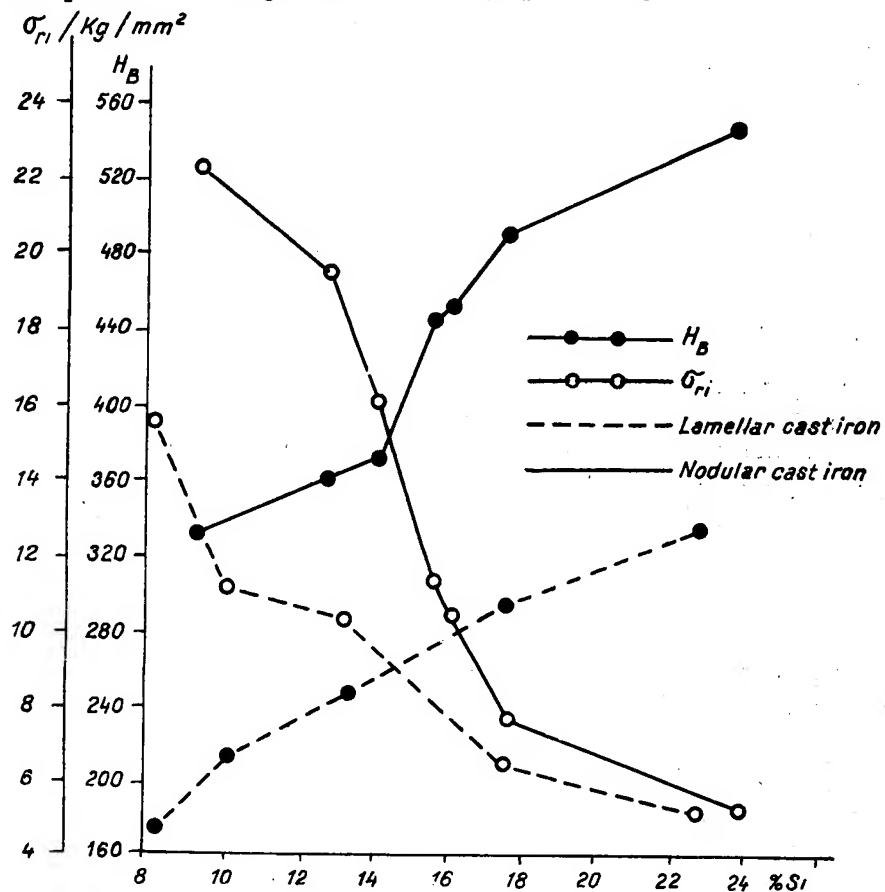


Fig. 5. — Hardness and transverse strength of acid-resistant silicon nodular and lamellar cast iron.

compactness respectively, is of approximately the same order of magnitude as that observed on inoculating with magnesium grey cast irons of current silicon contents.

Transverse strength

For the determination of transverse strength raw cast test bars of the type A2 as per STAS 1660-50 of 30 mm diameter and a useful length of 300 mm were subjected to the corresponding transverse test.

The results of this test are specified in table 3 and the variation of the transverse strength " σ_{π} " in relation to the silicon content is represented in the diagram shown in figure 5.

Table 3
Transverse strength values

Cast iron quality	Silicon nodular cast irons							Silicon lamellar cast irons				
Test bar symbols	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Si %	9.24	12.92	14.22	15.77	16.26	17.64	23.90	8.15	10.28	13.38	17.55	22.80
σ_{π} kilos/ sq. mm	22.30	19.40	16.00	11.20	10.60	7.70	5.00	15.40	11.00	10.30	6.30	5.00

From the examination of these results it follows that the transverse strength of silicon nodular cast iron is higher than that of silicon lamellar cast irons. The favourable influence exerted by the presence of magnesium, the shape of the graphite and the structural compactness respectively, gradually diminishes with the increasing content of silicon, due to the negative action displayed by the latter.

Machinability

The machinability of silicon cast irons was determined on a lathe, operating with a Widia-tipped turning tool, at a cutting speed of 95 r.p.m. and having normal rake, clearing and cutting angle. The test bars subjected to the machinability test by turning had a diameter of 30 mm.

The test results specified in table 4 show that silicon nodular cast irons have a lower machinability than that of silicon lamellar cast irons, the cutting time for cast irons with a high silicon content being practically double.

Table 4
Machinability

Cast iron quality	Silicon nodular cast irons							Silicon lamellar cast irons				
Test bar symbols	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Si %	9.24	12.92	14.22	15.77	16.26	17.64	23.90	8.15	10.28	13.38	17.55	22.80
Cutting time minutes	2.10	2.44	4.51	5.40	7.35	7.15	10.47	2.45	3.35	3.35	3.27	4.42

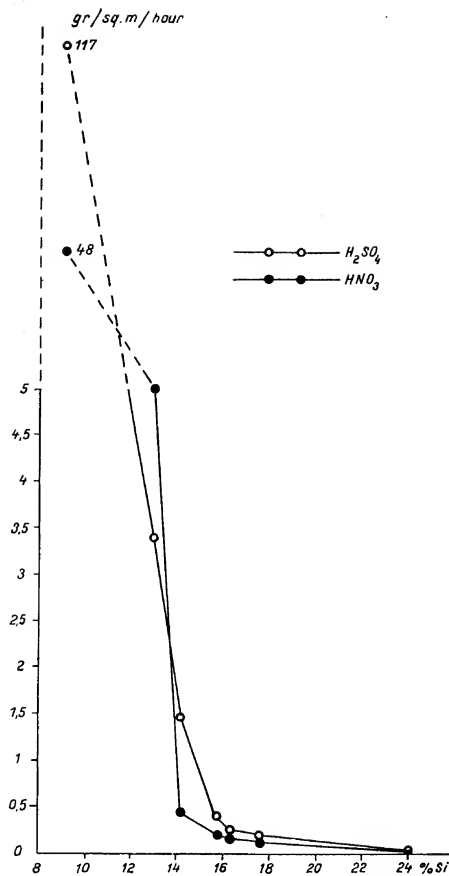


Fig. 6. — Corrosion resistance in HNO_3 and H_2SO_4 of acid-resistant silicon nodular cast irons.

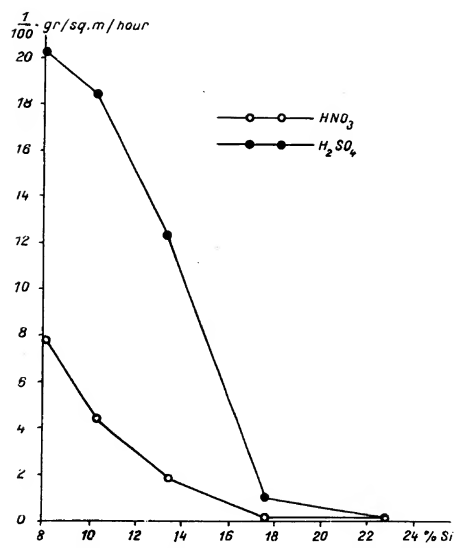


Fig. 7. — Corrosion resistance in HNO_3 and H_2SO_4 of acid-resistant silicon lamellar cast irons.

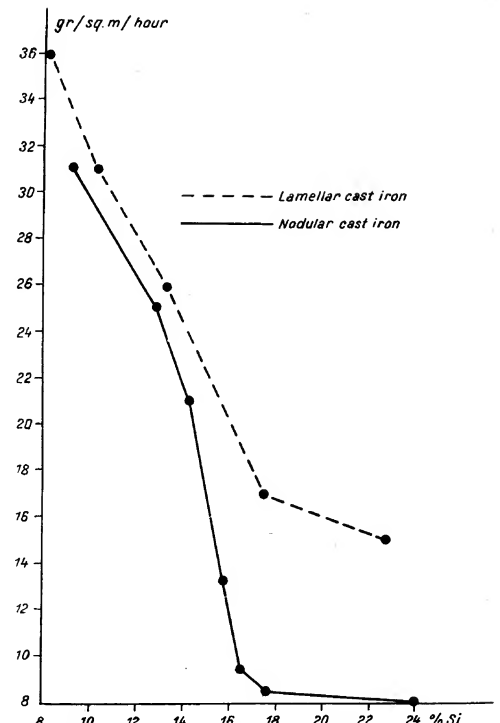


Fig. 8. — Corrosion resistance in HCl of acid-resistant silicon nodular and lamellar cast irons.

The higher values for the machinability of silicon lamellar cast irons are, on the one hand, the result of the increased graphite content and on the other hand are to be ascribed to the fact that the brittleness and the porosity of the material facilitate the chipping process under the action of the turning tool.

With regard to the turned surface of the test specimens, silicon nodular cast irons present a much better aspect than silicon lamellar cast irons, a fact which again illustrates the difference between the degrees of compactness of these two qualities of cast iron types.

Corrosion resistance

Cylindrical test specimens of 10 mm diameter and 15 mm length with polished surfaces were subjected to corrosion tests in various media. Before being introduced into the test flask, the test bars were ungreaed in an acid solution, in gasoline and in alcohol.

The following corrosive media were used for this testing: 20 % — nitric acid at the boiling temperature of 105°C; 30 % — sulphuric acid at the boiling temperature of 110°C, and hydrochloric acid at the boiling temperature of 110°C.

The Erlenmeyer flask, fitted with a refrigerating coil, permitted the concentration of the corrosive medium to be maintained at a constant value throughout the total duration of the experiments.

This experimental investigation was conducted for 120 hours from the moment the medium had started to boil.

The results of the tests are given in table 5 and plotted in figures 6, 7 and 8.

From these data it is obvious, that silicon nodular cast irons have a much higher degree of corrosion resistance in any of the three media under investigation than silicon lamellar cast irons. Also, from the above test

Table 5

Corrosion resistance tests

Silicon nodular cast irons					Silicon lamellar cast irons				
Test bar symbols	Silicon content %	Weight losses			Test bar symbols	Silicon content %	Weight losses		
		gr/sq.m/hour					gr/sq.m/hour		
		HNO ₃ 20 % 105°C	H ₂ SO ₄ 30 % 108°C	HCl 10 % 110°C			HNO ₃ 20 % 105°C	H ₂ SO ₄ 30 % 108°C	HCl 10 % 110°C
1	9.24	48	1.17	31.50	8	8.15	780	2.022	35.90
2	12.92	5	3.40	26.30	9	10.28	430	1.835	31.00
3	14.22	0.46	1.45	23.70	10	13.38	167	1.235	26.90
4	15.77	0.20	0.42	13.30					
5	16.26	0.16	0.24	9.60	11	17.55	4	10.9	17.90
6	17.64	0.14	0.20	8.50					
7	23.90	0.04	0.07	8.00	12	22.80	0.23	0.32	15.00

results, it follows that the treatment with magnesium of silicon cast irons produces the effect of extending the range of high corrosion resistance to lower silicon contents. In fact, the silicon nodular cast iron with a silicon content of 12.92 % showed practically the same corrosion resistance as that of the silicon lamellar cast iron with a silicon content of 17.55%.

As may be seen from figures 6, 7 and 8, the corrosion resistance of silicon nodular cast irons rapidly grows for cast irons with a silicon content of up to 16 %, whereas for silicon cast irons with higher silicon contents the growth is of little importance. In the case of silicon lamellar cast irons the sharp change in the course of the curves takes place at a silicon content of 17.55 % Si; as no data are available for the silicon content range from 13.38 % to 17.55 % Si, it is to be assumed, that the change in the manner of variation of the corrosion resistance takes place at the same silicon content.

The superiority, with regard to corrosion resistance, of silicon nodular cast irons as against lamellar cast irons is to be ascribed to the shape of the graphite and to the compactness of the material, on the one hand, and on the other to the lower graphite content in the conditions described in the present paper.

Conclusions

The comparative study of silicon cast irons with lamellar graphite and those with nodular graphite, as dealt with in this paper, leads to the following conclusions, based on the results of the respective experimental investigations :

1. The treatment of silicon cast iron with magnesium facilitates the obtaining of a material with a low carbon content, usually within the limits provided by the standards for acid-resistant silicon cast irons, without any particular measures being necessary with regard to the composition of the metal charge and without decarburizing in the course of the process.

2. The treatment with magnesium reduces the content of gases, and thus improves the compactness of the material to a considerable extent. The correctness of this conclusion was confirmed by the quality of certain castings such as pickling baths and valves for chemical plants.

3. The mechanical properties of the silicon cast irons are improved as a result of the treatment by magnesium inoculation.

4. The machinability of silicon nodular cast irons is lower than that of silicon lamellar cast irons, but, on the other hand, the machined surfaces of silicon nodular cast irons present a much better aspect.

5. Silicon nodular cast irons have a much better resistance to corrosion than silicon lamellar cast irons.

6. In the case of silicon nodular cast irons, the range of high corrosion resistance extends to silicon contents lower than the usual limit of silicon lamellar cast irons; this fact permits the realization of a more favourable conjunction between corrosion resistance and the mechanical properties of the material and, consequently, castings of a higher efficiency in service conditions are obtained.

REFERENCES

1. R. I. HIGGINS, *The corrosion of cast iron*. Journal of Research and Development, B.C.I.R.A., 1956, 6, 4, 165—177.
2. C. I. VASCENKO, *Castings from alloys resistant to chemical agents*. I.D.T. Ed. Bucharest, 1951 (translated from Russian).
3. * * * *Fontes à haute teneur en silicium*. Fonderie, 1954, 102, 4054—4055.

Paper read on September 26, 1957

ON THE PROBLEM OF CORROSION RESISTANCE OF STAINLESS STEEL

BY

I. CORNEA and S. ZĂMÎRCĂ

I. Influence of the heat treatment upon oxidation at high temperatures

The influence of certain factors, either structural or of heat treatment, on the variation of mechanical properties of stainless steels of the austenitic type has lately been thoroughly studied. The effects of the above factors upon the corrosion resistance of these steels have been studied to a much smaller extent. The work done so far in that field is still of a unilateral character, and the results obtained are sometimes contradictory. Practically all the research works referred to in the literature have been carried out on samples taken from medium sized bars. We have not found any reference to experiments carried out with samples taken from thin sheets. The behaviour of such sheets in the case of corrosion appeared to us worthy of investigation, because the severe cold work hardening set on them has a powerful and complex influence which tends to modify their structure.

We think that the appearing of ferrite in the structure of thin sheets of type 18—8 austenitic steel, as a result of a strong plastic deformation treatment, is particularly important. Inasmuch as there exist controversies in the literature [1] with regard to the influence of ferrite upon the corrosion resistance of stainless steel, whether of the austenitic or of the austenite-ferritic type — we have used for our experiments 20—9 titanium steel sheets which have a strong tendency towards the separation of α -phase, on account of their chemical composition. On this steel the influence of the α -phase can more easily be traced. Differential quantities of ferrite in the steel structure were obtained by varying the heat treatment. The action of the latter is, however, rather complex : it does not only produce variations in the ferrite contents, but also modifications of the size of the crystalline grains, and of the cold work hardened state, etc.

Bearing all these considerations in mind we decided to study the effect of the heat treatment upon the varying resistance to gaseous and to inter-crystalline corrosion, of thin stainless titanium steel sheets.

In our experiments we used samples of thin sheets of 0.96 mm thickness, having the following composition :

Fe = 67.38%	Cr = 20.11%
C = 0.12%	Ni = 9.77%
Mn = 0.8 %	Ti = 0.27%
Si = 1.55%	

The microscopic study of these refractory steel sheets showed that the structure is mostly austenitic, with a high proportion of ferrite appearing

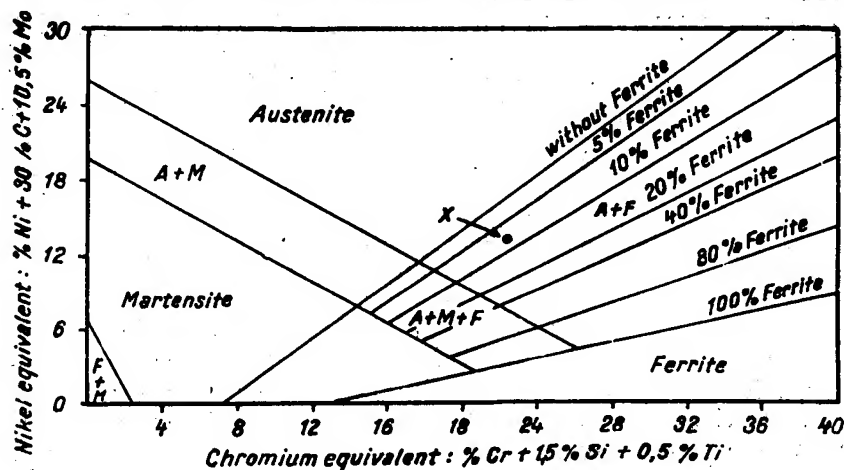


Fig. 1. — Constitution diagram of stainless steel (according to A. L. Schaeffler);

in the shape of bands in the direction of rolling, when etched with usual reagents for study of the austenitic structure.

The appearing of ferrite can be explained in the first place by the chemical composition. Bearing in mind Schaeffler's formula [2], in which the elements are grouped according to their tendency of favouring α or γ phases, we have :

$$\text{total Ni}\% = \text{Ni}\% + 30 \text{ C}\% + 0.5 \text{ Mn}\%$$

$$\text{total Cr}\% = \text{Cr}\% + 1.5 \text{ Si}\% + 0.5 \text{ Ti}\%$$

and after substitution we obtain

$$\text{total Ni}\% = 9.77 + 0.12 \times 30 + 0.8 \times 0.5 = 13.77$$

$$\text{total Cr}\% = 20.11 + 1.55 + 0.27 \times 0.5 = 22.57$$

so that the steel corresponds to one having the following composition :

$$22.5\% \text{ Cr}, 13.7\% \text{ Ni}.$$

Referring to diagram 1, we see that the sheet used in our experiments is bound to have some ferrite on account of its composition proper. On the

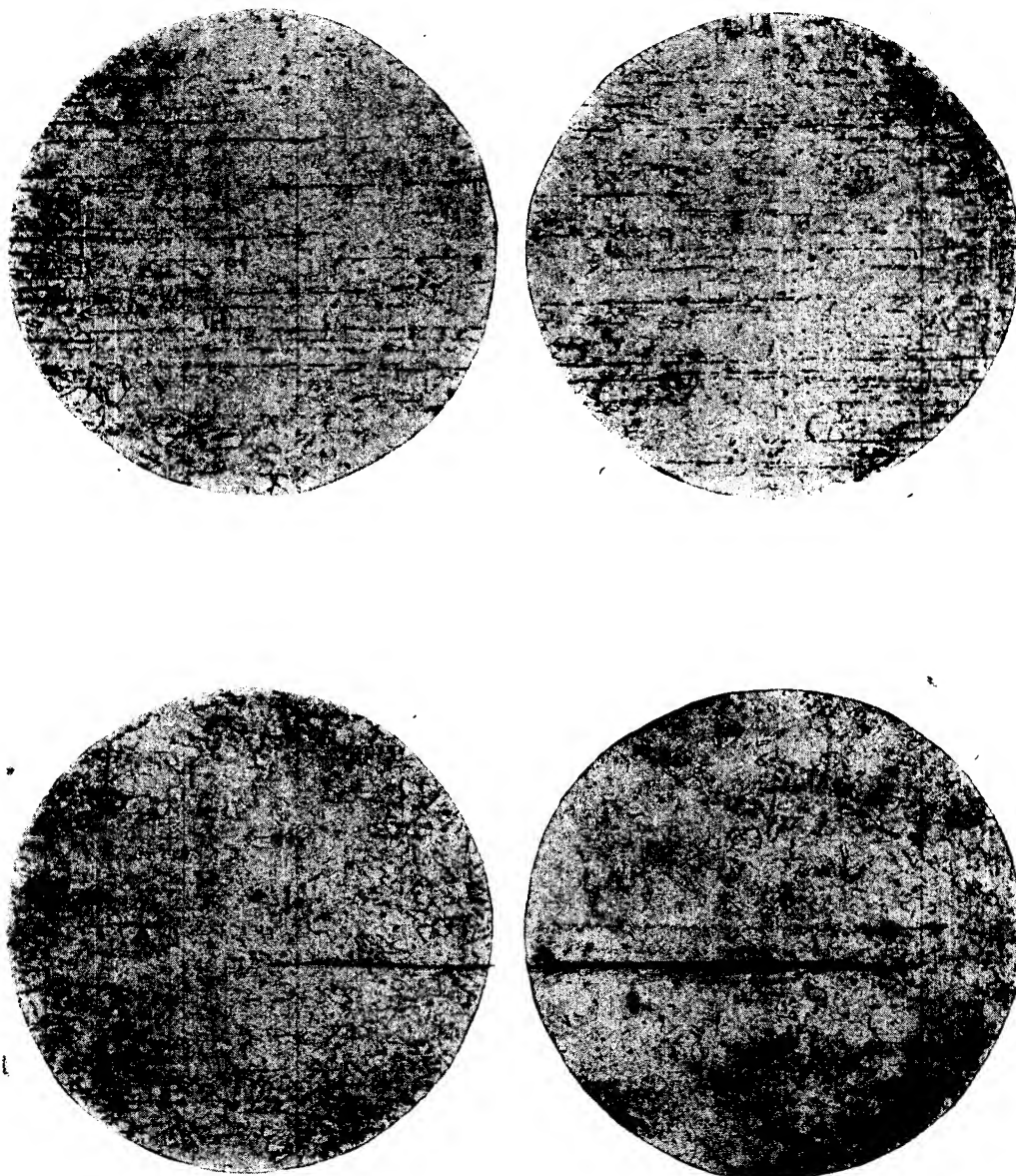


Fig. 2, 3, 4, 5. — Microstructures of stainless steel samples quenched from 1 050°C with times of holding : 10' (fig. 2), 20' (fig. 3), 30' (fig. 4), 40' (fig. 5). The decrease of ferrite content and a slight growth of the grains can be observed. Etched with picric acid, $\times 100$.

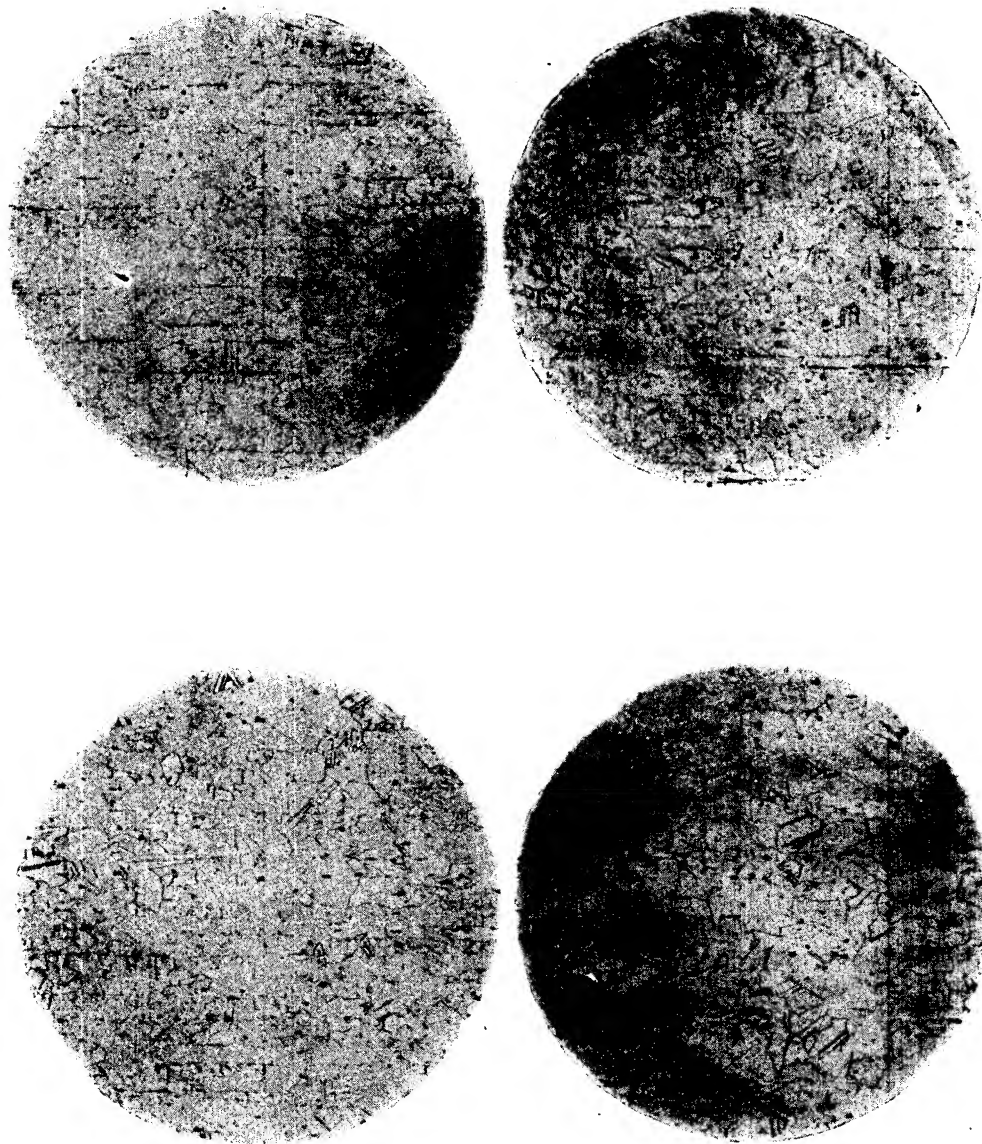


Fig. 6, 7, 8, 9. — Microstructures of stainless steel samples quenched from 1100°C, with times of holding: 10' (fig. 6), 20' (fig. 7), 30' (fig. 8), 40' (fig. 9). The almost complete disappearance of the ferrite can be observed, the structure becoming more homogeneous without a too pronounced growth of the grains. The ferrite content is much reduced in comparison with similar samples quenched from 1050°C. Etched with picric acid. $\times 100$.

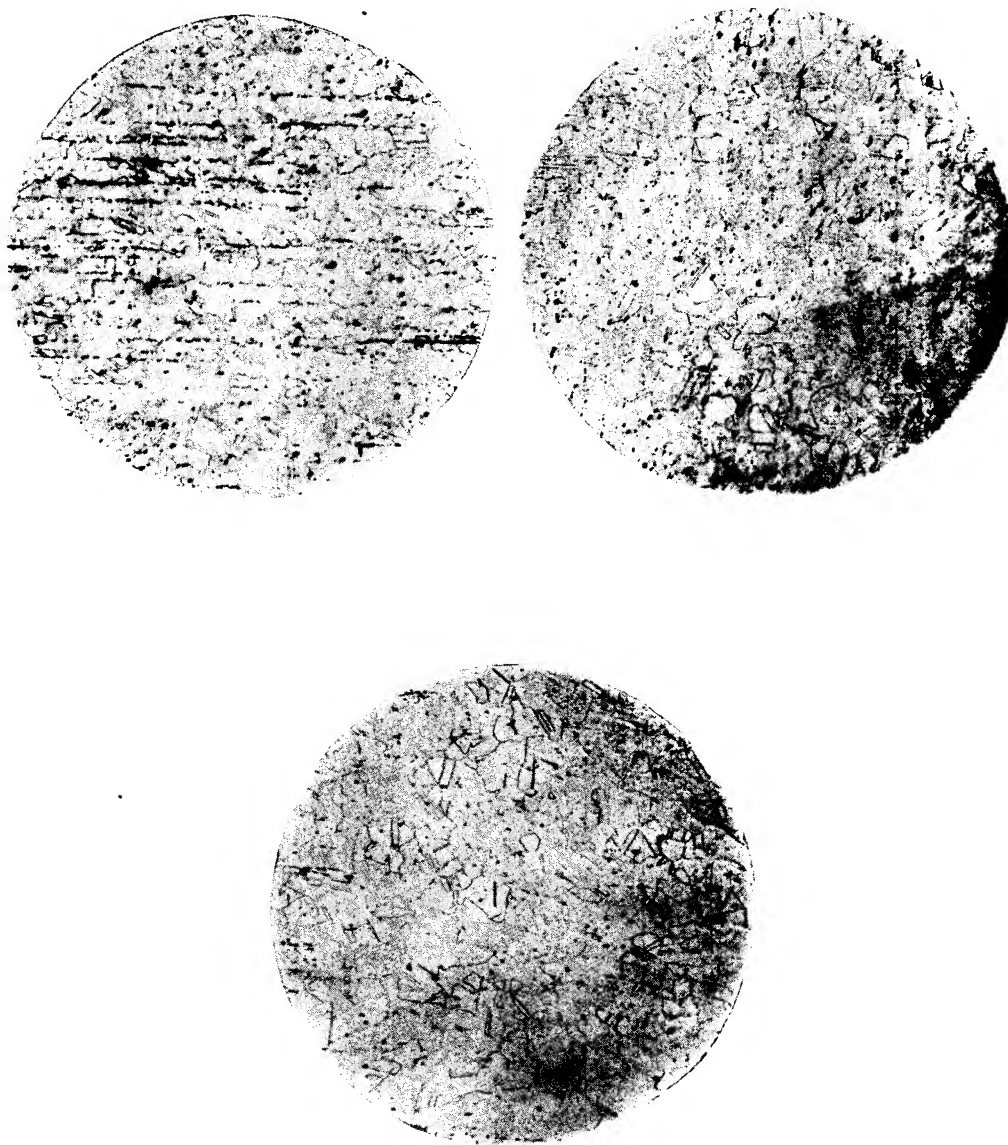


Fig. 10, 11, 12. — Microstructures of stainless steel samples quenched from 1150°C, with times of holding: 10' (fig. 10), 30' (fig. 11), 40' (fig. 12). The complete disappearance of the ferrite and a growth of the grains can be observed. Etched with picric acid. $\times 100$.

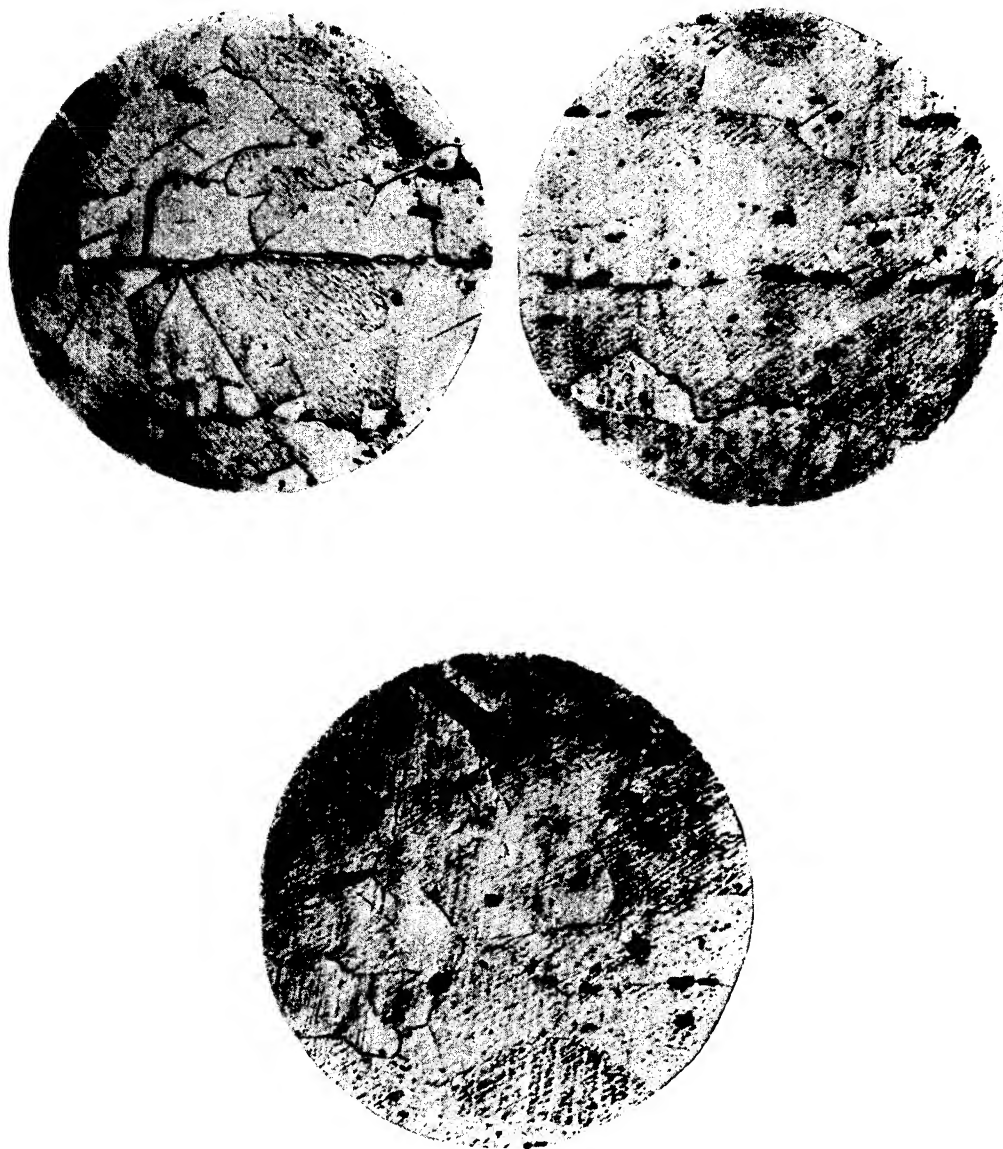


Fig. 13, 14, 15. — Microstructures of stainless steel samples quenched from 1150°C, with times of holding : 10' (fig. 13), 30' (fig. 14), 40' (fig. 15). The ferrite and its gradual disappearance, as well as the titanium carbo-nitrides can easily be observed. Etched with picric acid. $\times 500$.

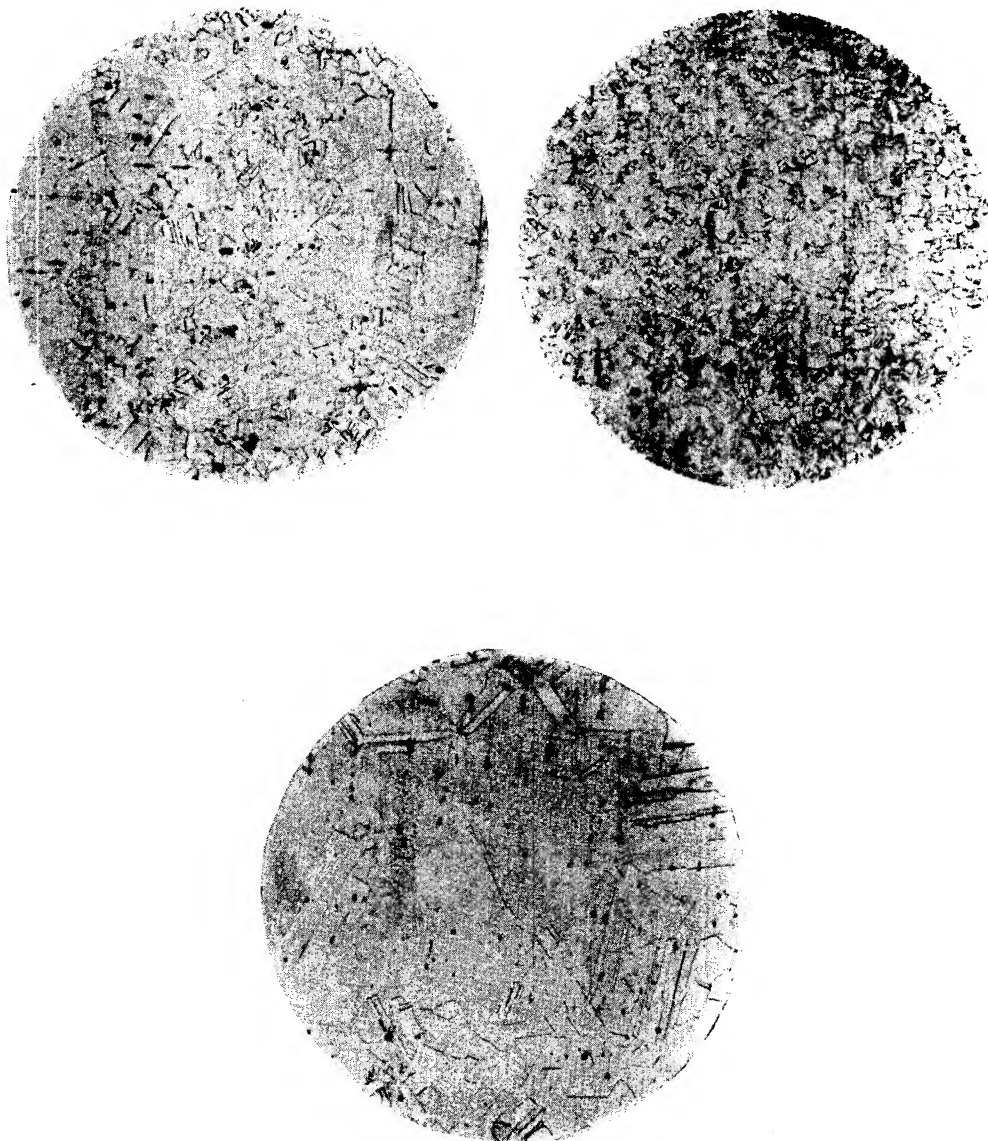


Fig. 16, 17, 18. — Microstructures of 18—8 (purely austenitic) stainless steel samples quenched after for 20' at temperatures above 1 050°C (fig. 16), 1 100°C (fig. 17), 1 150°C (fig. 18). A very considerable growth of the crystalline grains can be observed. Etched with picric acid. $\times 100$.

other hand it is obvious that the considerable cold work hardening, by setting strong internal stresses, contributes to the precipitation of an increased quantity of ferrite [3]*.

In addition to these two main constituents — austenite and ferrite —, the structure of the steel also contains chromium and titanium carbides.

1. Heat treatment

In order to eliminate the ferrite due to the cold work hardening caused by the rolling, and to dissolve the chrome carbides which are in equilibrium with the austenite at ambient temperature, so as to obtain a pure austenitic structure, the steel was submitted to a heat treatment at a temperature between 1 050° and 1 150°C, and quenching in water.

Because of the fairly high content of ferrite and of the severe cold work hardening, in order to obtain a homogeneous austenitic structure, it is necessary to apply in this case a more brutal heat treatment than the one usually recommended [4].

As a rule, excessive quenching temperatures and a long exposure to these temperatures are undesirable in practice inasmuch as they cause an increase of the grain size and sometimes favour subsequent inter-crystalline corrosion. As in our case, in which the required homogeneity is rather difficult to obtain, they are necessary, we have to find the suitable temperature and time of holding for which the structure, sufficiently homogeneous, and therefore satisfactory from the point of view of mechanical properties, may offer a maximum resistance to corrosion. Bearing in mind the above considerations we have tried to establish in some of our experiments these conditions, required for the technical utilisation of stainless sheets.

By using different temperatures in the heat treatment and by varying the time of holding, we have been able to obtain specimens with structures in which the following vary : the quantity of ferrite, the degree of cold work hardening and the size of crystalline grains. These specimens were subsequently tested for corrosion, and in this way the influence of the heat treatment on the resistance to corrosion has been studied, — and implicitly also, the influence of the above structural factors which are affected by it.

For that reason the pickled sheet has been cut into test samples of various sizes, in accordance with the corrosion tests to which they were to be subjected, and then submitted to a heat treatment. This operation consisted of heating the material to 1 050°, 1 100° and 1 150°C, holding it at each of these temperatures for 10', 20', 30' and 40'; it was followed by quenching in water. The samples thus treated were marked in accordance with table 1.

After quenching the samples have again been pickled.

The structure of these samples is shown in the micrographs, fig. 2 to 12, where one can observe the diminution of the ferrite content with the rising of the temperature and of the duration of holding at that temperature.

In the micrographs made at greater magnifications — $\times 500$ — (fig. 13, 14 and 15), one can clearly notice that besides austenite and a little ferrite, the steel also contains a remarkable number of carbides (some complex chrome carbides and particularly titanium carbides of polygonal

* p. 96.

outlines which acquire an orange colour when etched). After prolonged holding at heating temperatures there remain almost exclusively titanium

Table 1

Marking of heat treated samples

Quenching temperature °C	Holding at quenching temperature, minutes	Marking
1 050	10	1 A
1 050	20	1 B
1 050	30	1 C
1 050	40	1 D
1 100	10	2 A
1 100	20	2 B
1 100	30	2 C
1 100	40	2 D
1 150	10	3 A
1 150	20	3 B
1 150	30	3 C
1 150	40	3 D

carbides, the chrome carbides being dissolved in the austenite in the temperature interval between 1 050 and 1 150°C, and remaining dissolved by the quenching of the austenite.

2. Experiments for the determination of corrosion resistance in air at high temperatures

In the experiments carried out with a great number of test specimens, samples have been used of approximately 30 × 25 mm, submitted to various heat treatments in accordance with the scheme shown in table 1.

The method used for determining the corrosion rate was based on the determination of the increase in weight after the holding of the sample in the furnace at a high temperature.

The samples placed individually in a porcelain crucible, have been held in the furnace at the chosen temperature (experiments have been carried out at 600°, 700°, 800° and 900°C) for a given time, and then weighed in order to establish the increase in weight. The samples were extracted from the furnace at intervals of 8, 16, 24, 36, 60 and 100 hours. This method was chosen and not that of continuous weighing because, as shown also by Colombier [3]* it takes into consideration the cooling and heating which occur during the practical use of the steel.

From all the heat treated samples, the following have been selected for these tests:

- Quenched from 1 050°C, with a 10' holding, mark 1 A and
- with a 40' holding, mark 1 D

* p. 318.

Quenched from 1 100°C, with a 10' holding, mark 2 A and
with a 40' holding, mark 2 D

Quenched from 1 150°C, with a 10' holding, mark 3 A and
with a 40' holding, mark 3 D

Corrosion rate was expressed in mg/sq. cm, and the curves shown in figures 19, 20, 21 and 22 have been drawn on the basis of the average results obtained.

The examination of the above diagrams leads to the following observations:

a) The shape of the curves obtained for the temperatures of 600, 700 and 800°C — but not for those of 900°C — corresponds approximately to equation [3]*:

$$\frac{dy}{dt} = Ke^{-ay},$$

where y = thickness of the oxide film.

During the first period of time the corrosion of the steel is comparatively high, but soon the curve becomes almost asymptotic to the horizontal, which shows that oxidation is approximately finished and that therefore the steel sheet corresponds to normal requirements. Tests at 900°C have shown that the respective sheets possess oxidation rates that grow parabolically with time, so that they cannot be considered stable at the above temperature. That situation fully corresponds to those also observed by other researchers with regard to similar steel qualities, even though they were not in the shape of thin sheets. Thus, Binder [5] shows that the limit temperature for the use of 18—8 steel is around 870°C.

b) There exist considerable differences in the behaviour of steel according to the heat treatment to which it was subjected; they appear more definitely for prolonged holdings to the gaseous corrosion (over 36 hours). By studying on the diagrams shown the effect of the heat treatment upon corrosion resistance, the following conclusions may be drawn:

— Oxidations at temperatures of 600 and 700°C are stronger in the case of the samples marked "A", i.e. of the samples that were heat treated for short periods of time, viz. for 10 minutes. The samples marked "D" quenched after 40' at the corresponding temperatures, are less corroded.

If we now compare the samples marked "A" (quenched at different temperatures with a 10 minutes holding), we observe only a small difference as regards their behaviour towards corrosion. The behaviour of sample 1 A (quenched at 1 050°C for 10') stands out, as it visibly corrodes more strongly than the other ones. As regards the samples marked "D" (maintained for 40' at the quenching temperature) there is a clear difference in their behaviour: corrosion decreases with the increase of the quenching temperature.

As a partial observation upon the behaviour of steel at gaseous corrosion, at temperatures of 600 and 700°C, it may be said that, as a rule, the more brutal the heat treatment used is (in the sense of higher temperature and longer holding) the more the resistance of the respective sheets to

* p. 312.

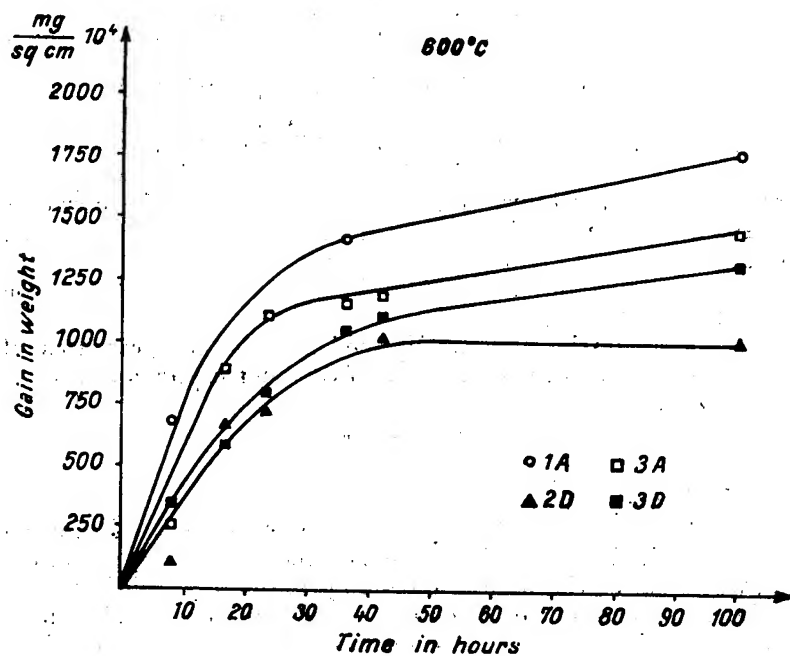


Fig. 19. — Oxidation rate in air, at 600°C.

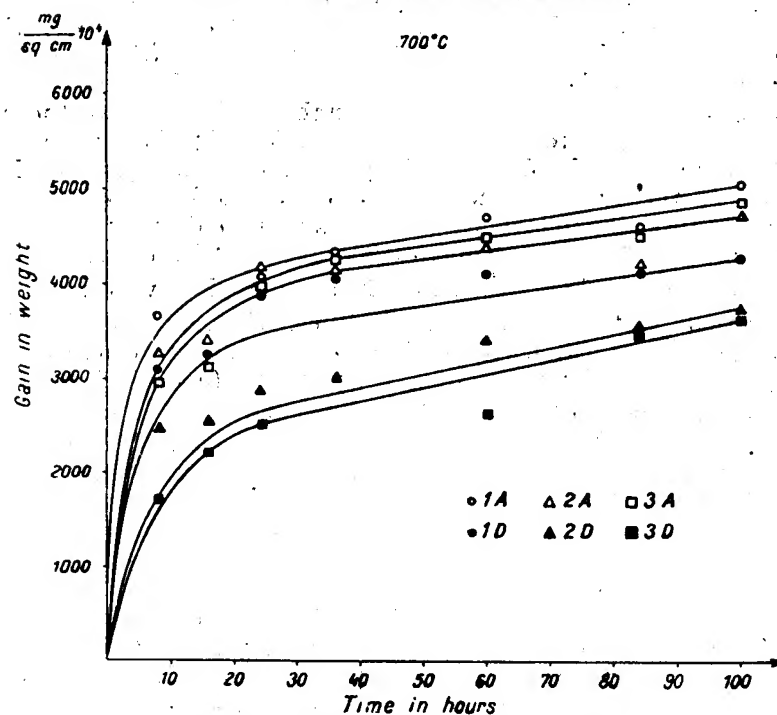


Fig. 20. — Oxidation rate in air, at 700°C.

corrosion increases. This phenomenon may at first appear rather strange, because a higher temperature and a longer holding of the steel at that temperature for quenching produces austenite grains of a greater size. Since the corrosion takes place by the penetration of oxygen towards the interior of the metal, the boundaries of the crystallites serving for its penetration, it is evident that the smaller they are and the less continuous and more interrupted the limits between them, the more difficultly the oxygen penetrates, so that corrosion slows down. The reverse occurs in the case of a large granulation, when the corrosion rate must increase with the increase in size of the grains, instead of falling off as happens in the case considered. In order to explain this phenomenon, we must also study the other effects — besides the growth of the grains —, which the heat treatment produces upon the structure of the samples tested. It is believed that, from the point of view of gaseous corrosion, the most striking effect is the decrease of the ferrite percentage that occurs concomitantly with the growth of the grains. This means that if corrosion slows down in spite of the growth of the grains, it is due to a quantitative decrease in ferrite. Therefore, it can be asserted that the presence of ferrite in austenitic sheets is conducive to air corrosion at high temperatures (600—700°C). It is believed that this fact can be explained as follows: the resistance of the austenitic steel to gaseous corrosion is due to a protective layer of chrome oxide formed upon the surface of the alloy. When ferrite is present in the structure, the quantity of chrome dissolved in the austenite decreases, due to a greater concentration of that element in ferrite, so that the corresponding chrome oxide film has less protective properties than it would have in the case of purely austenitic steel; hence, reduced corrosion resistance of the alloy on the whole.

In conclusion, with regard to air corrosion at temperatures between 600 and 700°C, it can be said that the presence of ferrite produces a definitely unfavourable effect, and it is therefore better to select a quenching treatment at comparatively high temperatures (1100—1150°C), with a holding reaching from 20 to 30 minutes. The risk of increased corrosion due to the growth of the grains is much smaller than that of a more powerful oxidation due to an incomplete dissolution of the ferrite. It would also seem that the presence of ferrite, even in small quantities impedes to a great extent the growth of the grains: this fact can be noticed from a comparison of micrographs of the steel studied and of a specimen of similar composition (18—8 with Ti) but containing no ferrite, both of them subjected to a similar heat treatment (fig. 16, 17, 18). The tendency towards a growth of the grains is obviously greater in the case of the purely austenitic steel.

Analyzing the curves obtained for oxidation at 800°C, it is to be observed that the process differs somewhat from the cases set out above. We thus observe that samples marked "D", i.e., those held for 40 minutes at various quenching temperatures, and whose crystalline grains had grown to a considerable extent, are subject to a stronger corrosion. Here too, however, the action exerted by the presence of ferrite can still be felt, it being in the opposite sense to that of the growth of the granulation, just

as in the cases mentioned above. This can be deduced from the fact that in the case of samples held at the quenching temperature for equal periods of 40 minutes — the temperatures being different — the highest corrosion could be observed in samples quenched at 1050°C, i.e. in those with the smallest grains: whereas the samples quenched at 1150°C, i.e. those with the largest grains, corrode least of all.

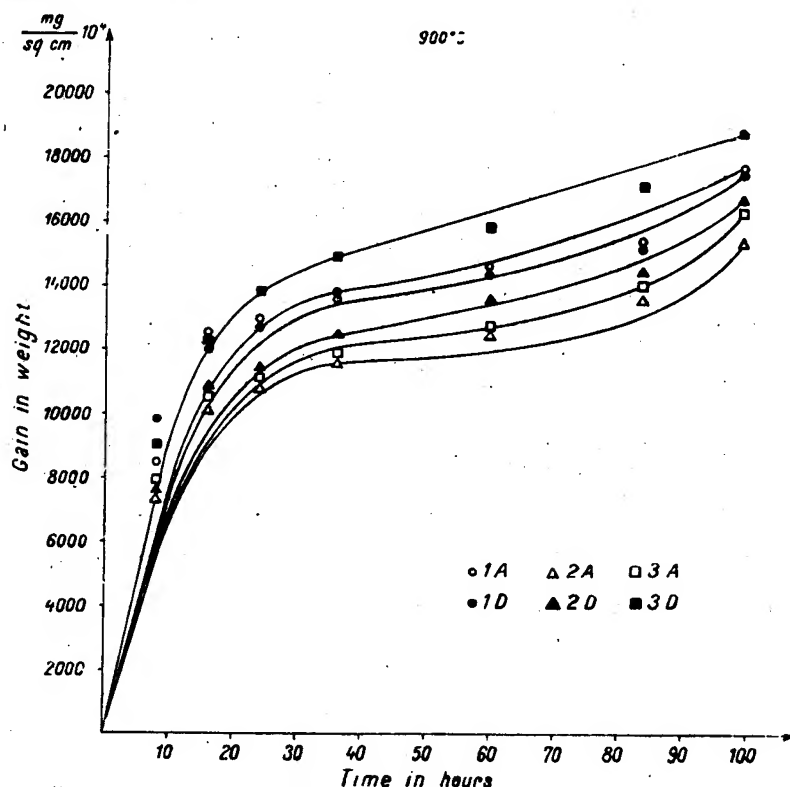


Fig. 21. — Oxidation rate in air, at 800°C.

It is believed that the behaviour of steel at 800°C, which differs to a certain extent from that at 600 and 700°C, can be explained in the following way: at 800°C the oxygen diffusion rate between crystals grows considerably, so that the problem of impeding that diffusion acquires primordial importance and therefore, a coarse granulation will have as an immediate effect an increase of the corrosion rate. Obviously, the presence of ferrite subsequently exerts an opposite effect, which was analyzed above, but that effect is no longer so definite. It can only be observed when samples are compared in which the grain size does not differ very much.

In the case of oxidation at 900°C, its rate is generally large, due to the very high temperature. As can be seen from the diagram, the steel, however

it be treated, is no longer stable and the curves have a pronounced ascending tendency. The presence of ferrite no longer produces an appreciable effect. On the whole, test specimens with coarse grains corrode more strongly (3 D most of all). The heavy corrosion of test specimen 1 A, which might be considered due to a high percentage of ferrite, nevertheless remains a

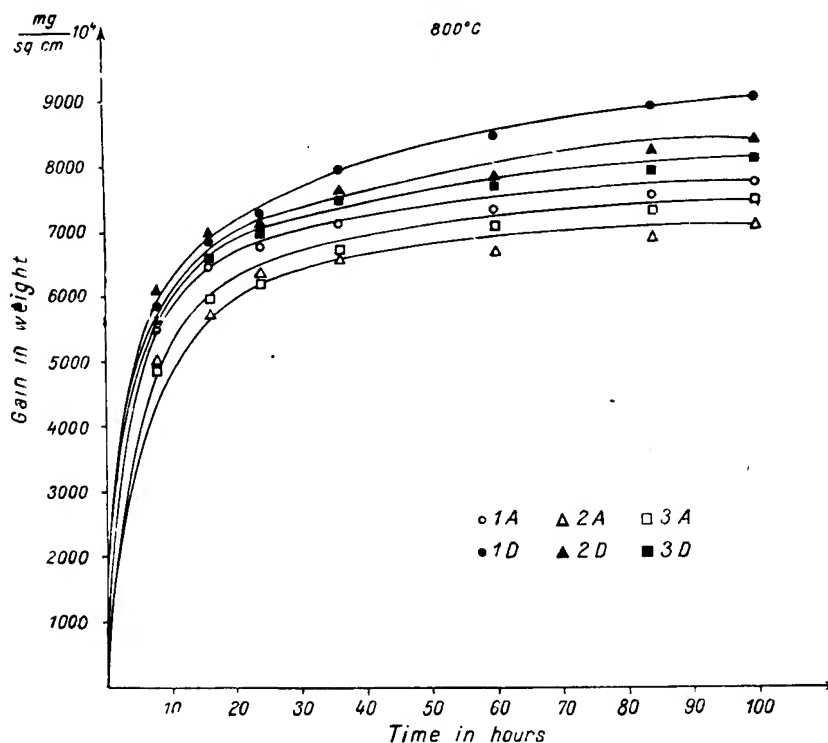


Fig. 22. — Oxidation rate in air, at 900°C.

somewhat isolated phenomenon — in the case of oxidation at 900°C — and is for that very reason not sufficiently significant.

Plotting the results thus obtained upon other diagrams, in order to render more precisely evident the relation between the temperature of the heat treatment and the rate of corrosion, the curves shown in figures 23 and 24 are obtained. This time it can be observed that the most favourable heat treatment from the point of view of resistance to corrosion, is the quenching from 1100°C. This can be explained by the fact that, following such quenching, the quantity of ferrite is sufficiently reduced, while the grain size has not become too harmful.

In conclusion, the following observations can be made with regard to the influence of the heat treatment upon the oxidation resistance at high temperatures of refractory steel in thin sheets.

88

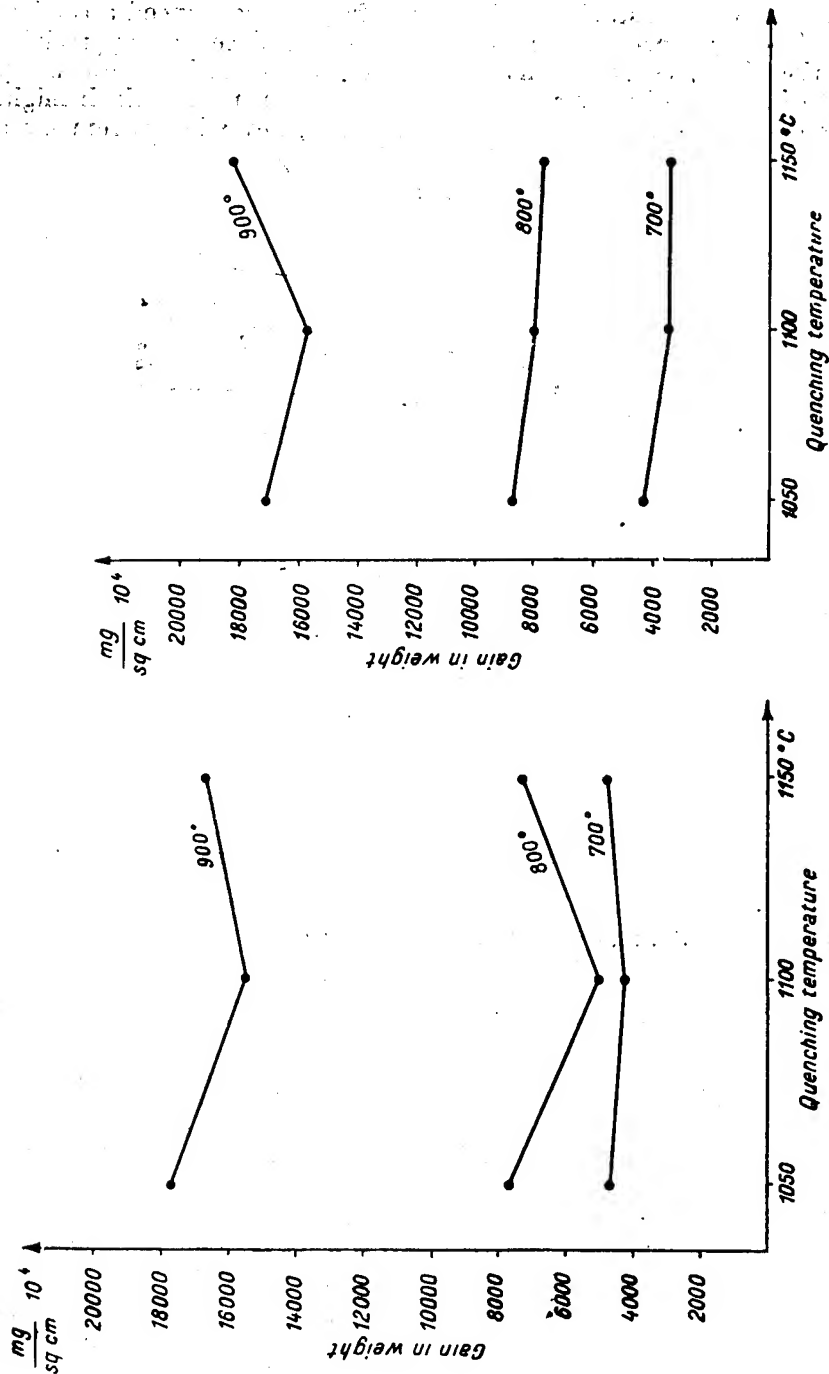


Fig. 24. — Oxidation rate at 700°C, 800°C and 900°C after 100 hours, function of the quenching temperature of the steel; held at quenching temperature for 40°.

Fig. 23. — Oxidation rate at 700°C, 800°C and 900°C after 100 hours, function of the quenching temperature of the steel; held at quenching temperature for 10°.

1. The heat treatment has an influence upon the corrosion resistance through the effect produced by the modification of structural factors, viz. ferrite content and grain size.

The decrease of the ferrite content leads to a decrease of corrosion, while the increase of the grain size increases corrosion. As these parameters change simultaneously with the variation of the heat treatment conditions, it means that they act upon the corrosion rate concomitantly but in opposite directions.

2. The influence exerted by the presence of ferrite shows up in the case of corrosion at moderate temperature (600, 700 and, to a certain extent, 800°C), where destruction proceeds more rapidly in samples with a higher content of α solid solution, subjected to a gentler heat treatment and possessing the finest granulation.

3. At 800°C and particularly at 900°C, when the diffusion rate of oxygen is very high, the accent is put upon the influence of grain size. Oxidation is greater in the case of samples with coarser grains which have, implicitly, undergone a more brutal heat treatment. The action of ferrite produces the same effect as that shown under 2., but only partially, i.e. in the case of tests carried out at 800°C.

4. The harmful action of ferrite can, in the authors' opinion, be explained by a reduction of the chrome content of austenite grains, due to a greater concentration of that element in the ferrite regions. The consequence is that the layer of chrome oxide formed upon the surface will have reduced protective properties in the areas that correspond to the austenite portions; hence the reduction of gaseous corrosion resistance of austenitic sheets having a certain content of ferrite.

5. With regard to the practical use of such sheets, besides the problem of granulation, which does not differ from that of the purely austenitic steel, there is also the problem of the presence of ferrite. That presence is the more important as the action of the ferrite manifests itself most strongly just at temperatures between 600 and 800°C, i.e. exactly in the range within which these sheets are used. It is therefore advisable that the ferritic constituent be eliminated from the structure of these sheets when they are to be used under conditions of gaseous corrosion; for this reason, higher quenching temperatures (1100°C) are recommended, but holding for short periods only, so as to avoid the risk of an exaggerated growth of the grains.

REFERENCES

1. Е. И. АСТРОВ, *Металловедение и обработка металлов*, 1957, 1, 30.
2. A. L. SCHAEFFLER, *Metal Progress*, Nov., 1949, 56, 680.
3. L. COLOMBIER, J. HOCHMANN, *Aciers inoxydables, aciers réfractaires*, Dunod, Paris, 1955.
4. E. E. THUM, *The book of stainless steels*, Cleveland, Ohio, ASM, 1935.
5. W. C. BINDER, *Uhlig corrosion handbook*, New York, John Wiley, 1948, p. 642-644.

Paper read on September 26, 1957

Л. СОФРОНИ и Р. П. ТОДОРОВ
К ВОПРОСУ ОБРАЗОВАНИЯ УСАДОЧНЫХ РАКОВИН
В ЧУГУНЕ

Исследование образования усадочных раковин в стальных отливках долгое время являлось основной заботой литейщиков-производственников и металлургов, стремящихся к получению доброкачественных отливок. Это объясняется тем, что сталь, характеризующаяся большим объемом усадочных раковин, отличается меньшими против чугунов литейными возможностями, что ставит серьезные вопросы перед технологами-литейщиками.

Разлив чугуна, производившийся в благоприятных условиях, не ставил в общем трудноразрешимых с технологической точки зрения задач, вследствие чего в большинстве случаев отсутствуют точные сведения о законах образования усадки в чугунном литье.

В последнее время, однако (особенно в последнее десятилетие), наблюдается постепенное уменьшение и даже ухудшение литейных возможностей чугуна, являющее, помимо других причин, также и следствием повышения стремления к образованию усадки. Достаточно сравнить с этой точки зрения обычные серые чугуны, модифицированные ферросилицием и силикокальцием, сталистые чугуны и, в последнее

Таблица 1

№№ пп	Чугун	Объем усадочных раковин	Примечание
1	Серый чугун (3,2% С, 2,63% Si)	2,56	Температура заливки 1 270°C
2	Модифицированный чугун с FeSi (2,9% С, 1,60% Si)	3,64	1% FeSi введен в ковш. Температура заливки 1 250°C
3	Модифицированный чугун с SiCa (2,8% С, 1,25% Si)	4,05	1,2% SiCa введен в ковш. Температура заливки 1 260°C.
4	Чугун с шаровидным графитом (3,27% С, 3,21% Si)	6,75	Температура заливки 1 250°C
5	Углеродистая сталь	6,27	Температура заливки 1 550°C

время, чугуны с шаровидным графитом. Начиная с первых серых чугунов и приближаясь к последним, заметно явное повышение объема усадочных раковин (табл. 1).

По этой причине в последнее время, в особенности с началом производства в промышленных масштабах отливок из чугуна с шаровидным графитом, вновь был поставлен вопрос об усадке в чугунном литье, и ему было уделено столько же, если и не более, внимания, чем стальному литью.

В этой статье авторы разбирают вопрос об образовании усадочных раковин в чугунах, пытаясь объяснить известное явление, что вообще чугун с шаровидным графитом, при одинаковой степени графитизации, дает объем раковин в 3—4 раза больше, чем обычный серый чугун, а иногда даже и больше, чем белый чугун и сталь [1], [2].

1. Некоторые соображения по вопросу образования усадочных раковин в сплавах Fe—C—Si

Как известно, процесс образования раковин в любом сплаве происходит в интервале его затвердевания. Раковины образуются лишь вследствие того, что усадка внутри отливки (жидкой фазы и фазы, находящейся в процессе затвердевания) больше, чем усадка внешних размеров отливки за одинаковый интервал затвердевания. Одновременно происходит отделение жидкой фазы внутри отливки от образовавшейся и уже застывшей наружной коры.

С этой точки зрения серые чугуны любого состава отличаются совершенно особым поведением, по сравнению с прочими сплавами Fe—C—Si. В то время как у последних, как и у большинства других металлов, удельный объем уменьшается резкими скачками в интервале затвердевания, серые чугуны в этом же интервале дают увеличение удельного объема. Следует напомнить, что подобное явление наблюдается и у некоторых других, правда, немногочисленных металлов (например, висмут и сурьма) и сплавов (алюминий-сурьма и магнит-олово). Определенного объяснения расширения этих металлов и сплавов пока еще не имеется. Что же касается чугунов, это явление не имеет ничего общего с упомянутой аномалией вышеуказанных металлов и сплавов.

У белого безграфитного чугуна, как и у серого чугуна, образование основной металлической массы, подобной стали, в интервале затвердевания сопровождается усадкой. Но при достижении температуры, соответствующей эвтектическому превращению, когда происходит выделение графита, вследствие связанного с ним увеличения объема, усадка уменьшается частично, полностью, а иногда может произойти даже увеличение объема чугуна.

Таким образом графит, выделяющийся в процессе эвтектического затвердевания, имеет решающее значение для объема раковин в чугунном литье; чем больше количество эвтектического графита (КЭГ), тем меньше будет объемная усадка или разница между удельным объемом чугуна в начале и в конце процесса затвердевания, что ведет к уменьшению или даже к полному устранению усадки [3]. Отмечается, что при КЭГ, равном 2,5%, объем усадки равен нулю.

Напротив, содержащийся в аустените углерод, могущий выделиться впоследствии при медленном охлаждении, а также и большая часть спе-

ля (первичного графита) не оказывают никакого влияния на образование усадочных раковин.

Этим и объясняется, что белые чугуны имеют больший объем усадочных раковин, чем серые чугуны.

Что же касается повышенной объемной усадки чугунов с шаровидным графитом против серых чугунов, существует множество мнений и гипотез.

2. Критика существующих гипотез

В настоящее время существуют три гипотезы, пытающиеся объяснить это явление.

А. Виттмозер [3], [4] считает, что большая объемная усадка при отливке чугуна с шаровидным графитом объясняется тем, что гло-

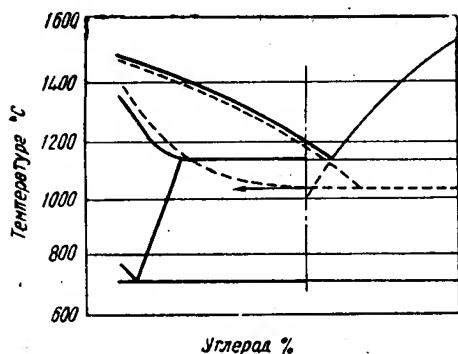


Рис. 1. — Перемещение кривых равновесия на диаграмме вследствие присадки магния.

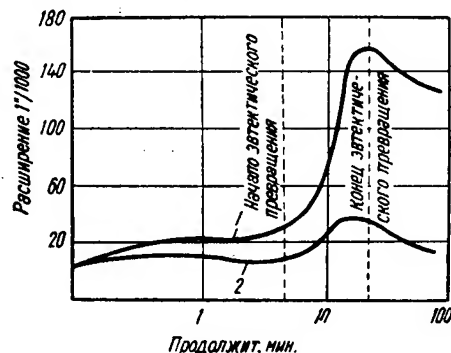


Рис. 2. — Расширение чугуна во время эвтектического превращения:
1. — Чугун с шаровидным графитом;
2. — Серый чугун.

були графита растут в твердом состоянии за счет углерода из пересыщенного раствора по показанной на рис. 1 схеме.

Другими словами, чугун с шаровидным графитом затвердевает также, как и сталь.

Это предположение, однако, несостоятельно, ввиду того что в нормальных условиях охлаждения отливок не может быть и речи о получении столь пересыщенного аустенита, чтобы это дало возможность образования и роста шаровидного графита в центрах аустенитных дендритов, так как даже при закалке не было получено такой степени пересыщенности аустенита.

Интересна гипотеза Дж. Х. Хюза и Дж. Гиттуса [5], [6]. Объясняя процесс графитизации, они учитывают и объемные изменения, происходящие во время затвердевания и охлаждения в серых чугунах и в чугунах с шаровидным графитом. Так, они указывают на то, что

во время эвтектического превращения серые чугуны и чугуны с шаровидным графитом имеют различное и гораздо более развитое у последних расширение.

В то же время для объяснения большого объема раковин и значительного расширения во время эвтектического превращения чугунов с шаровидным графитом, вышеупомянутые исследователи приходят к заключению, что затвердевание чугунов с шаровидным графитом происходит отличным от серых чугунов путем.

На основании полученных кривых охлаждения и на основании закалки, они утверждают, что в одинаковых условиях фронт эвтекти-

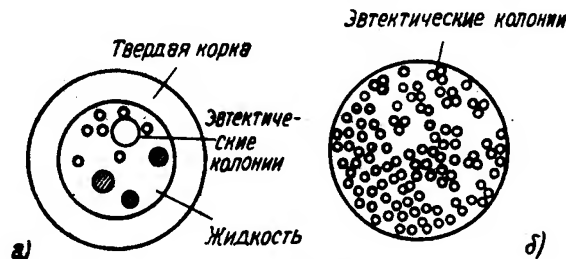


Рис. 3. — Схема затвердевания чугунов :
а) — Серый чугун ; б) — Чугун с шаровидным графитом.

ческого превращения в чугунах с шаровидным графитом продвигается медленнее, чем в исходных чугунах, другими словами, в одинаковый промежуток времени в чугуне с шаровидным графитом имеется большее количество жидкой фазы, распространенной по всему сечению. Это объясняется тем, что у чугунов с шаровидным графитом эвтектическое затвердевание, появление твердой фазы, точнее, эвтектических ячеек происходит одновременно по всему сечению образца (рис. 3 б).

Таким образом, разрез образца можно сравнить с губкой, представляющей жесткий остов, напитанный водой, представляющей жидкую фазу, распространенную по всему сечению. В этих условиях путем диффузии углерода из жидкой фазы к фронту графитизации (поверхность глобулей) происходит одновременное расширение по всему сечению эвтектических колоний, что приводит к общему наружному расширению отливки и лишь очень незначительно к ее внутреннему расширению, вследствие присутствия твердого остова, образованного из смежных ячеек и невозможности проталкивания жидкой фазы между эвтектическими колониями.

У чугуна с пластинчатым графитом отмечается непрерывный фронт эвтектического превращения от периферии внутрь (рис. 3 а). Здесь ячейки растут свободно, окруженные жидкостью, перемещая последнюю в уже образовавшиеся усадочные пустоты вследствие затвердевания.

Таким образом, по Дж. Хьюзу и Дж. Г. Гиттусу расширение, вызванное графитизацией во время эвтектического превращения, не передается

жидкой фазе и не проталкивает ее в образовавшиеся при усадке пустоты, т. е. не может компенсировать объемную усадку при затвердевании и, следовательно, раковины образуются так же, как и в стали.

Следует отметить, что примерно такого же мнения придерживается и К. П. Бунин [7], [8].

Это мнение, однако, не имеет никакого научного обоснования. Исходя из него, следует что, при невозможности обеспечения направленного затвердевания, никогда нельзя будет получить доброкачественных отливок из чугуна с шаровидным графитом. Согласно этой гипотезе не могут образоваться концентрированные усадочные раковины, а лишь рассеянные усадочные микропоры, что, очевидно, не соответствует действительности.

Совершенно непонятным является утверждение, что эвтектическое превращение в чугуне с шаровидным графитом происходит медленнее, чем в серых чугунах, из-за особенностей механизма эвтектического превращения (рост графита в аустенитных оболочках).

Известно, что процесс затвердевания, а следовательно, и фазового превращения, не может иметь самостоятельной скорости, независимой от теплоотвода. Только скорость теплоотвода определяет скорость фазового превращения (затвердевания). Пойдет ли этот процесс по графитной (стабильной) или карбидной (метастабильной) системе — это будет зависеть от скорости охлаждения, химического состава и наличия зародышей, кристаллизации, однако процесс затвердевания происходит с той скоростью, с какой отводится тепло, и может в данном случае протекать медленнее только в том случае, если скрытое тепло кристаллизации чугунов с шаровидным графитом больше, чем тепло серых чугунов, но для такого утверждения не существует никаких оснований.

На то, что у чугуна с шаровидным графитом фронт затвердевания непрерывно продвигается от периферии к центру отливки (точно так же, как и у серого чугуна и у стали), указывают и проведенные нами опыты, основанные на методе заливки жидкого металла из частично застывших отливок. С этой целью были отлиты образцы в $65 \times 65 \times 150$ мм и в определенные моменты застывшая корка была вскрыта и жидкая сердцевина — слита. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Продолжительность выдержки мин.	1,0	2,5	3,5	4,5	6	9
Толщина корки, мм	0,3	1,2	2,5	4,8	14,0	32,0
Соответствующее предусадочное расширение %	—	0,22	0,48	0,70	0,84	усадка

Химический состав чугуна 3,92% C, 3,95% Si, 0,63% Mn, 0,145% P, 0,009% S,
0,044% Mg, C+1/3 Si+1/2 P=4,66%.

По нашему мнению, утверждение, что эвтектическое превращение в чугунах с шаровидным графитом происходит более медленно, обязано ложному толкованию кривых охлаждения, имеющих, как было указано в [2], особый характер (в особенности конец эвтектического превращения). Таким образом, об одновременности затвердения чугунов с шаровидным графитом говорить не приходится.

Усадка и расширение обусловлены объемными превращениями в корке образца (отливки), имеющем и в сером чугуне и в чугуне с шаровидным графитом, при определенных температурах, практически одинаковую прочность и коэффициент усадки.

Согласно данным Бочвара [12], линейная усадка, а следовательно, и расширение, начинают образовываться при содержании не более 15% жидкой фазы. В этом случае, при одновременном застывании чугуна, согласно схеме, приведенной на рис. 3б, расширение не должно было бы произойти, учитывая большое содержание жидкой фазы, сохраняющейся по всему сечению отливки, вплоть до окончания эвтектического превращения.

Фактически, согласно элементарным расчетам, независимо от того, растет ли графит, окруженный аустенитом, или нет, в соприкосновении ли с жидкостью или нет, увеличение объема в течение процесса графитизации является практически одинаковым.

Таким образом, и объем раковин согласно этой гипотезе должен был бы быть одинаковым в чугунах с шаровидным графитом и в серых чугунах, что, однако, не соответствует действительности.

Из вышеуказанного следует, что упомянутые гипотезы не соответствуют действительным фактам, отмеченным при производстве отливок из чугуна с шаровидным графитом.

Ранее было указано [9], [10], [11], что большой объем раковин и значительное предусадочное расширение (в особенности после окончания эвтектического превращения) обязаны своим происхождением графитизации в твердом состоянии, которая в чугунах с шаровидным графитом обычного состава и в нормальных условиях охлаждения отливок в песчаных, сухих или сырых формах получает большее развитие, чем в серых чугунах. Таким образом, основной причиной образования большого объема раковин в чугунах с шаровидным графитом, является незначительная степень графитизации во время эвтектического превращения, другими словами незначительная величина КЭГ.

Эта гипотеза может более или менее удовлетворительно объяснить одновременное присутствие большой объемной усадки и развитого предусадочного расширения.

3. Собственные эксперименты

Учитывая необходимость объяснения всех явлений, связанных с объемными изменениями серых чугунов и чугунов с шаровидным графитом, происходящих во время затвердевания и охлаждения отливок, был поставлен ряд опытов со следующими результатами:

а) с увеличением содержания магния объем раковин возрастает до определенного предела, после которого начинает уменьшаться (рис. 4). Из анализа микроструктуры следует, что наибольшая объемная усадка соответствует перлитной структуре с включениями ледебурита.

С увеличением содержания кремния максимум объема раковин перемещается в сторону большего содержания магния.

При содержаниях кремния до 1,2% структура серого чугуна и чугуна с шаровидным графитом практически не различаются (белая струк-

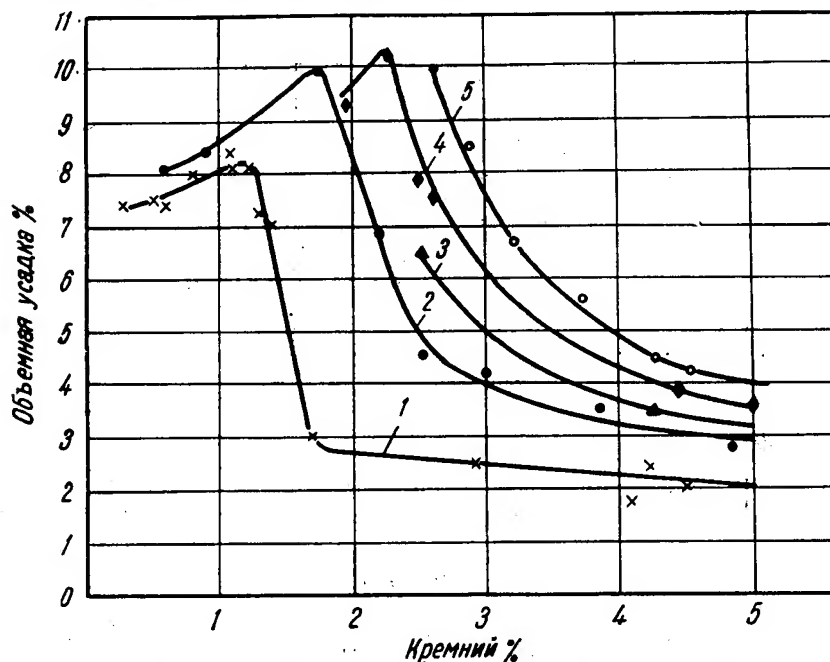


Рис. 4. — Влияние кремния и магния на объем раковин в чугуном литье: 1. — Серый чугун (3,10–3,28% С); 2. — Чугуны с 0,03% Mg (3,10–3,3% С); 3. — Чугуны с 0,04% Mg (3,10–3,12% С); 4. — Чугуны с 0,05% Mg (3,08–3,30% С); 5. — Чугуны с 0,06% Mg (3,12–3,55% С).

тура), и объемная усадка является примерно одинаковой. Незначительный рост объемной усадки объясняется, по-видимому, влиянием кремния на теплопроводность и усадкой при затвердевании чугунов. Это же явление замечается и у сталей, где одновременно с повышением содержания кремния возрастает и объем раковин.

С увеличением содержания кремния от 1,2 до 1,70% объемная усадка в сером чугуне резко падает до 3,34%, после чего снижение становится незначительным. При содержании 4,5% кремния объемная усадка равна 2,2%. Анализ микроструктуры показывает, что резкое понижение объема микроусадки связано с интервалом первого «критического содержания» кремния, т. е. с переходом белого чугуна в половинчатый и в серый. Дальнейшее понижение объема раковин, вызываемое ростом со-

держания кремния, объясняется уменьшением объемной усадки во время затвердевания, вследствие повышения степени графитизации в жидком состоянии.

В чугунах с шаровидным графитом рост содержания кремния до 1,7% приводит к увеличению объема раковин до 10% (рис. 4 — кривая 2). Увеличение объема раковин в этом интервале является следствием влияния кремния на теплопроводность и на объемную усадку, а также

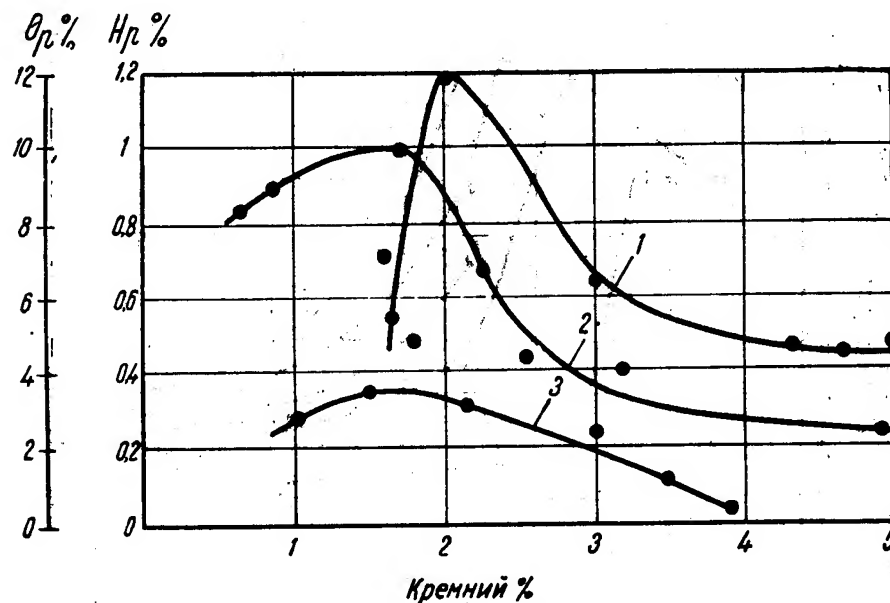


Рис. 5. — Влияние кремния на объемные изменения чугуна с шаровидным графитом (0,03% Mg):

1. — Предусадочное расширение (образцы 30×30×300 мм, 3,50×3,75% C); 2. — Объем раковин (мониторные образцы 3,19—3,30% C); 3. — Поверхностная усадка (образцы 100×100 мм, 3,20—3,38% C).

и следствием графитизации в твердом состоянии, как будет указано ниже.

При других содержаниях магния (кривые 2, 3, 4 и 5) максимальный объем раковин имеет различные значения и перемещается вправо одновременно с увеличением содержания магния.

Увеличение содержания кремния, сверх содержания, соответствующего максимуму кривых, приводит к уменьшению объема раковин, что объясняется повышением степени графитизации во время затвердевания, т. е. развитием процесса графитизации в жидком состоянии.

Необходимо отметить, что аналогичный характер влияния кремния наблюдается и в отношении предусадочного расширения и поверхностной усадки (рис. 5). Отсюда следует, что во всех случаях существует общая основная причина.

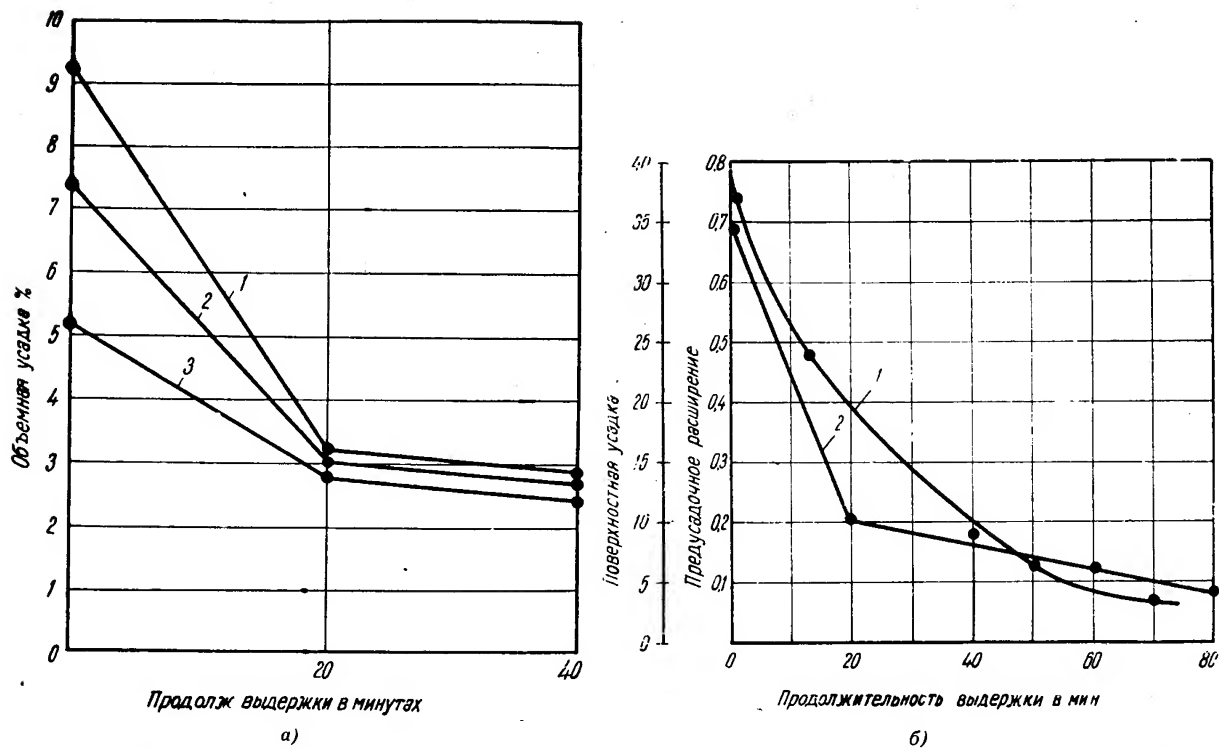


Рис. 6. — Зависимость усадки от продолжительности выдержки чугуна с шаровидным графитом в печи при 1350°C:
 а) — Объем раковин. 1. — 1,9% Si; 2. — 2,8% Si; 3. — 3,47% Si; б) — Изменение предусадочного расширения и поверхностной усадки.
 1. — Поверхностная усадка; 2. — Предусадочное расширение.

Таб

№ плавки	Химический состав						
	C	Si	Mn	P	S	Al	Mg
319	3,73	2,33	0,46	0,030	0,023	—	—
320	3,73	2,66	0,47	0,066	0,018	0,026	—
321	2,81	2,43	0,52	0,050	0,023	0,042	—
323	3,67	2,52	0,58	0,068	0,021	0,052	—
325	3,74	2,62	0,48	0,068	0,025	—	0,006
326	3,57	2,78	0,48	0,054	0,015	—	0,015
327	3,44	2,52	0,53	0,052	0,013	—	0,021

Тот факт, что значительный объем раковин в чугунах с шаровидным графитом является следствием отличного от серых чугунов процесса графитизации, подтверждается и тем, что одновременно с появлением пластинчатого или междендритного графита, наряду с шаровидным, происходит резкое понижение объема раковин (рис. 6а). Это особенно заметно при выдержке в печи при высоких температурах жидкого чугуна, обработанного магнием, когда последний испаряется, а форма графита переходит из шаровидной в пластинчатую и междендритную. Выдержка серого чугуна с тем же самым химическим составом и в одинаковых температурных условиях не показывает сколько-нибудь значительного изменения объемной усадки. В случае чугуна с шаровидным графитом, несмотря на то, что химический состав после выдержки почти не меняется, объем раковин резко уменьшается. Отсюда следует, что процесс графитизации серых чугунов и чугуна с шаровидным графитом является различным в том смысле, что в первом случае графитизация происходит главным образом во время затвердевания по схеме: жидкость — аустенит + графит, в результате чего и получается сравнительно незначительный объем раковин, в то время как во втором случае графитизация происходит, в основном, в твердом состоянии.

Аналогичные результаты были получены А. Виттмозером, Г. Краллем и Л. Хютером [3], которые, на основании богатого опытного материала, указали на то, что разница между объемными усадками, зависящая лишь от графитизации, дает весьма ценное указание на процесс графитизации, различный в этих двух чугунах.

Нельзя также утверждать, что большой объем раковин в чугунах с шаровидным графитом происходит в результате дегазации последнего во время обработки магнием. Опыты показывают (таблица 3), что несмотря на то, что дегазация происходит в одинаковой степени как во время присадки алюминия, так и магния, объем раковин значительно больше лишь в случае чугуна с шаровидным графитом [3].

Характерной особенностью чугуна с шаровидным графитом является наличие поверхностной усадки отливок (утяжин). Утяжины почти всегда сопровождают осевую микроусадку и выявлены прежде всего в плоских частях отливки, в местах соединения различных сечений (в галтелях) и в углах.

Чем больше объем раковин в чугунах с шаровидным графитом, тем больше и размеры утяжин.

лица 3

O ₂ %	H ₂ ml 100 g	Объем раковин см ³	Присадка	Темп. разливки °C	Форма графита
0,0023	2,63	0,55	без.	1350	Пластиначатая
0,0026	2,37	0,6	0,025 Al.	1350	Пластиначатая
0,0013	2,33	0,1	0,075 Al.	1350	Пластиначатая
0,001	2,33	0,8	0,1125 Al.	1350	Пластиначатая
0,001	2,43	0,5	0,025 Mg.	1350	Пластиначатая
0,001	2,05	4,7	0,075 Mg.	1350	Шаровидная
0,001	2,57	5,2	0,125 Mg.	1350	Шаровидная

После испарения магния и перехода графита из шаровидной в пластиначатую форму, поверхностная усадка и предусадочное расширение уменьшаются (рис. 6 б).

Определение давления внутри раковин во время процесса их образования показывает, что там происходит разрежение. Определение производилось с помощью ртутного манометра (рис. 7), соединенного с усадочной раковиной посредством резиновой трубки, заканчивающейся кварцевым наконечником-капилляром, диаметром 0,5 — 1,0 мм, проникающим в усадку. Влияние нагревания воздуха в системе (манометр—резиновая трубка и кварцевый наконечник) определялось с помощью второго манометра, также соединенного с таким же наконечником, но не запаянным на конце. Для определения разрежения были использованы образцы в 65 × 65 × 150 мм. Одновременно определялись линейная усадка, предусадочное расширение, а также и величина объема раковин. Результаты некоторых опытов приведены на рис. 8 а и б (кривые этой фигуры не доведены до температуры окружающего воздуха, так как в большинстве случаев при окончании предусадочного расширения кварцевые капилляры лопнули).

Анализ кривых показывает, что пока на поверхности отливок не образуется достаточно прочного каркаса (поверхностной корки), в обоих капиллярах отмечается известное повышение давления, вследствие нагрева воздуха в системе. После образования корки начинается образование усадочной раковины, и манометр, связанный с открытым капилляром, начинает показывать разрежение. В то же время прибор, измеряю-

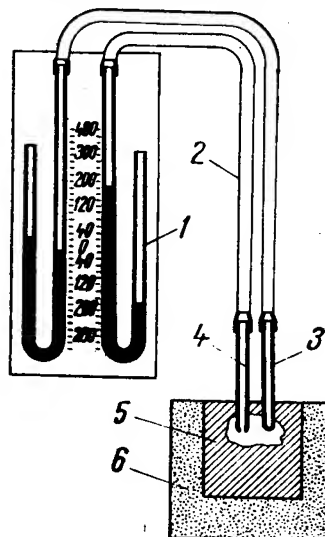


Рис. 7. — Прибор для определения разрежения в усадочных раковинах.

1. — Манометр; 2. — Резиновые трубки;
3. — Капилляр с запаянным концом;
4. — Капилляр с открытым концом;
5. — Образец; 6. — Земляная форма.

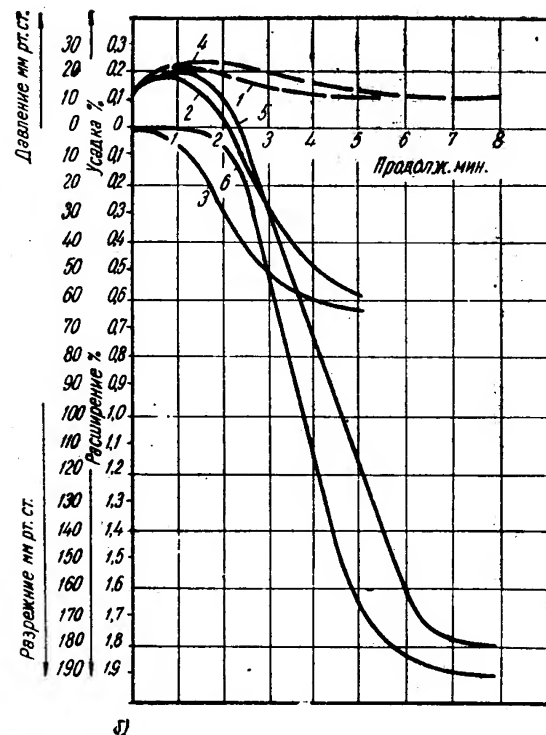
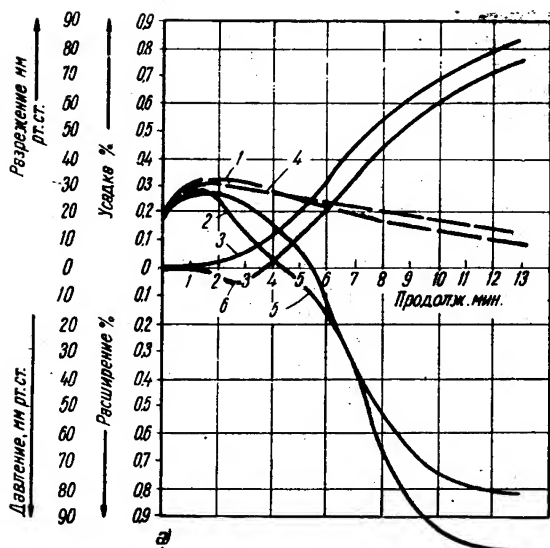


Рис. 8. — Изменение разрежения и усадки во время образования усадочных раковин.
 а) 1, 2, 3.—Белый чугун; 3, 4, 5.—Белый чугун с присадкой магния. б) 1, 2, 3.—Чугун с шаровидным графитом с серым изломом; 4, 5, 6.— Чугун с шаровидным графитом с серым изломом, содержащий 0,38% Р. 1 и 4.— Давление воздуха в запаянном напильнике; 2 и 5.—Разрежение в усадочной раковине; 3 и 6.—Предусадочное расширение и усадка.

щий усадку, начинает показывать объемные изменения. В белых чугунах (рис. 8 а) кривые разрежения и предусадочного расширения идут параллельно, указывая на то, что увеличение предусадочного расширения в чугунах, содержащих фосфор, сопровождается увеличением разрежения. Из этого следует, что утяжины обязаны своим образованием разрежению в усадочных раковинах.

Это также дает возможность заключить, что чем больше усадочное расширение, тем больше повышается и разрежение в раковине; следовательно, предусадочное расширение играет значительную роль в процессе образования раковин.

Необходимо отметить, что в то время, как в чугунах с шаровидным графитом, в течение всего времени эвтектического превращения разрежение непрерывно увеличивается — в серых чугунах с одним и тем же химическим составом, после известного времени, разрежение, напротив, начинает уменьшаться. Это также происходит вследствие процесса графитизации в жидком состоянии, приводящего в то же время и к уменьшению объема раковин [9].

Этим лишний раз подтверждается тот факт, что у чугунов, обработанных магнием, графитизация во время эвтектического превращения каким-то образом тормозится и имеет незначительную величину.

Поскольку процесс образования раковин в отливках из чугуна с шаровидным графитом сопровождается развитием разрежения, внутри их, создаются благоприятные условия для образования поверхностных утяжин. Таким образом, существует тесная связь между объемом раковин, разрежением внутри их и утяжинами, причем все они зависят от количества графита, выделяющегося лишь во время эвтектического превращения.

У белых чугунов утяжины не развиты, несмотря на то что объем раковин достаточно велик вследствие того, что, согласно коэвтектическому химическому составу, они затвердевают в большом интервале температуры, когда остов, образованный из аустенитных дендритов, является более мощным, а предусадочное расширение почти отсутствует. По этой причине разрежение в усадках почти всегда меньше, чем у чугунов с серым изломом, имеющим значительное предусадочное расширение.

В заключение ставится достаточно трудный вопрос, на который мы все же попытаемся ответить: почему объем раковин у чугуна с шаровидным графитом в известных условиях больше, чем у белых чугунов, а иногда даже больше, чем у стали, где степень графитизации почти равна нулю. Это касается не только обычного белого (ковкого) чугуна, но и чугуна, обработанного магнием с белой структурой, имеющего в некоторых случаях даже одинаковый химический состав с чугуном с шаровидным графитом. Само собой разумеется, что фактор газы, неметаллические включения и пр. отпадает и не должен быть принят во внимание.

По нашему мнению, главную роль в этом случае играет предусадочное расширение, вызываемое графитизацией в твердом состоянии.

Образование раковин в доэвтектических белых, серых и с шаровидным графитом чугунах может быть объяснено согласно схеме (рис. 9):

1. В первой стадии происходит понижение уровня чугуна (приблизительно на 1,6%), вследствие объемной усадки жидкого чугуна, зависящей от температуры заливки, химического состава и скорости охлаждения.

2. Во второй стадии начинается поверхностное затвердевание отливки (образование дендритов), сопровождаемое значительной усадкой (до 3%). В этот момент перехода жидкой фазы в твердую образуются усадочные раковины, для избежания которых необходимо эту усадку

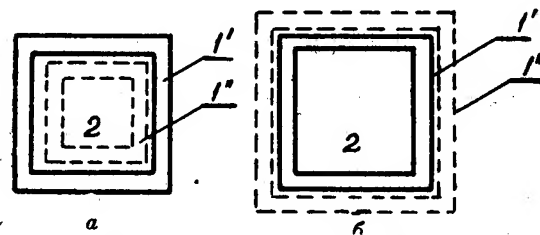


Рис. 9.—Схема образования раковин в белом чугуна (а) и в сером чугуна (б) с присадкой магния:

1' — Положение периферийной корки в момент ее образования; 1'' — Положение периферийной корки после некоторого промежуточного времени, во время затвердевания; 2.— Жидкая фаза.

компенсировать. В течение этой стадии чугуны с шаровидным графитом имеют то же поведение, что и серые чугуны, и приблизительно такое же, как и у стали.

3. Немедленно после окончания образования дендритов, при достижении эвтектической температуры начинается эвтектическое превращение с выделением графита, с следовательно, и с увеличением объема. Лишь с этого момента начинается различие.

В обычных серых чугунах графитизация происходит в жидком состоянии и приводит к проталкиванию жидкого металла к внутренним частям, что компенсирует усадку во время затвердевания (рис. 9 а).

В чугуне с шаровидным графитом, вследствие модифицирующего воздействия магния, корка застывает с белой структурой [9], [10], причем графитизация происходит в твердом состоянии. Это приводит к первоначальному увеличению размеров наружной корки (точно так же, как и при отжиге кольца из белого чугуна) и, вследствие этого, к соответствующему понижению уровня жидкого, еще не застывшего чугуна внутри отливки, и, таким образом, к резкому увеличению объемной усадки (рис. 9 б). Следовательно, с самого начала образования наружной твердой корки, в результате увеличения ее размеров и усадки не застывшего еще жидкого чугуна внутри отливки, получается как бы разрыв между этими двумя фазами (периферия и центр), приводящий к резкому повышению объема раковин, которые впоследствии не может компенсироваться. Точно так же можно объяснить и резкое повышение разрежения и поверхностной усадки в чугунах с шаровидным графитом.

После начала эвтектического превращения на периферии отливки, фронт этого превращения продвигается к центру по той же схеме, с той лишь разницей, что, с одной стороны, расширение каждого слоя становится все меньшим, вследствие того, что все большее количество жидкого чугуна претерпевает превращение по схеме: жидкий металл — аустенит + графит, а с другой стороны, — расширение пойдет на компенсацию

эвтектической аустенитной усадки, количественно возрастающей по мере приближения к центру отливки, а также и на компенсацию усадки периферийных слоев, которые, пройдя стадию предусадочного расширения, переходят в область начала доперлитной усадки.

Суммарное действие всех слоев приводит к известному уменьшению объема усадочных раковин, сохраняющих все же достигнутую в начале разницу.

Таким образом разница между объемом раковин чугуна с шаровидным графитом и чугуна с пластинчатым графитом, взятых в одина-

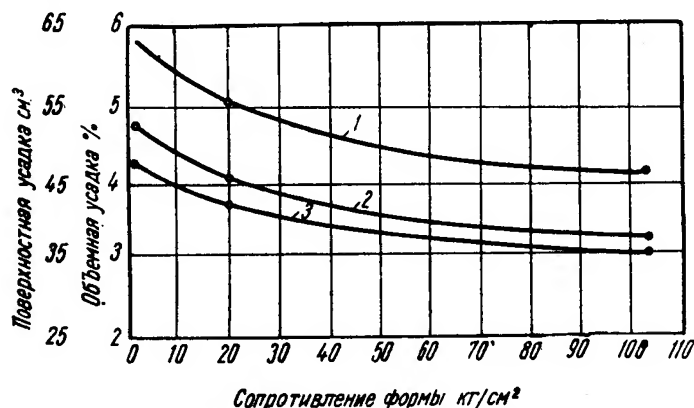


Рис. 10. — Влияние сопротивления формы на объемную усадку и поверхностную усадку.

1.—Чугуны с 2,26% Si и 0,032% Mg; 2.—Чугуны с 3,98% Si и 0,040% Mg; 3.—Чугуны с 4,90% Si и 0,030% Mg.

ковых условиях, состоит в повышении внутреннего объема в первый момент эвтектического превращения, вызванного незначительной степенью графитизации в жидком состоянии, изменяющейся от периферии к центру. Этим можно объяснить влияние торможения первоначального расширения, вызванного механическим сопротивлением формы. С этой целью была произведена отливка чугуна с шаровидным графитом в сухие формы различного сопротивления: изготовленные из обычной формовочной земли, с добавкой значительного количества древесных опилок, с сопротивлением около 0,5 кг/мм²; из формовочной земли с жидким стеклом, с сопротивлением около 18,5 кг/мм² и из смеси кварца с жидким стеклом, с сопротивлением около 105 кг/мм². Отливки имели форму куба со стороной 100 мм. Результаты опытов показаны на рис. 10, на котором видно, что одновременно с ростом сопротивления формы объем раковин уменьшается, что объясняется уменьшением предусадочного расширения, заторможенного в этом случае. Аналогичные данные были получены Дж. Н. Гиттусом [6], который показал, что чугуны, отлитые в сухие формы, имеют объем раковин в 5 раз меньше, чем отливки в сырых формах, причем предусадочное расширение, в первом случае, тоже меньше.

Этим объясняется и тот факт, что одновременно с повышением пред-усадочного расширения увеличивается и объем раковин и разрежение в ней (рис. 11).

Считая, что процесс графитизации в чугунах с шаровидным графитом происходит в основном в твердом состоянии, можно объяснить наличие значительного пред-усадочного расширения в этих чугунах и его влияния на объем раковин и, в зависимости от этого, — разрежение, по-

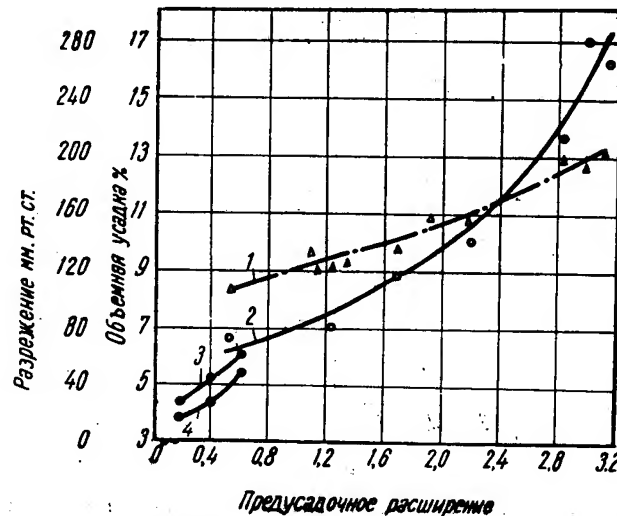


Рис. 11. — Изменение разрежения и объема усадочных раковин в чугунах.

1 и 2. — объем раковин серого чугуна и чугуна с шаровидным графитом; 3 и 4. — Разрежение в раковинах в сером чугуне и в чугуне с шаровидным графитом.

верхностную усадку, влияние присадки магния и кремния и сопротивление формы.

По нашему мнению, эта точка зрения полностью соответствует явлениям, происходящим при производстве отливок из чугуна с шаровидным графитом. Следует отметить, что аналогичные данные были получены Р. П. Дюнфи и В. С. Пеллини [9] относительно изменения разрежения в усадках, что также указывает на графитизацию в твердом состоянии чугуна с шаровидным графитом.

Выводы

В обычных условиях охлаждения величина объемных изменений во время затвердевания и охлаждения чугунных отливок зависит от степени графитизации в жидком или твердом состоянии. Графитизация может происходить по стабильной и метастабильной системе, в зависимости от химического состава, содержания магния и скорости охлаж-

дения. Обычно используемые в производстве чугуны с шаровидным графитом затвердевают по указанной выше схеме. Таким образом, для уменьшения объема раковин и поверхностной усадки, а следовательно, и для получения здоровых отливок необходимо изменять КЭГ путем соответствующего выбора содержания углерода и кремния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. П. ТОДОРОВ, В. В. ЖИЩЕНКО, *Техника*, 1957, 4.
2. К. И. ВАЩЕНКО, Л. СОФРОНИ, *Магнелий чугун*, Машгиз, 1957.
3. A. WITTMOSER, H. A. KRALL, *Giesserei*, 1956, 43, 16, 409—418.
4. A. WITTMOSER, E. HOUDREMONI, *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 1956, 4, 241—257.
5. J. HUGHES, J. H. GITTS, *Foundry Trade Journal*, 1956, 101, 2075, 71—83.
6. J. H. GITTS, *Foundry Trade Journal*, 1957, 102, 2099, 11.
7. К. П. БУНИН, Ю. Н. ТАРАН, А. В. ЧЕРНОВОЛ, *Чугун с шаровидным графитом*, Изд. АН СССР, Киев, 1956.
8. К. П. БУНИН, Я. Н. МАЛИНОЧКА, Ю. Н. ТАРАН, *Литейное производство*, 1957, 1, 22—23.
9. R. P. DUNPHY, C. G. ASKERLING, W. S. PELLINI, *Foundry*, 1954, oct., 108—115, 249—250, 252—254, 256—258.
10. К. И. ВАЩЕНКО, Л. СОФРОНИ, *Литейное производство*, 1955, 11.
11. К. И. ВАЩЕНКО, Р. П. ТОДОРОВ, В. В. ЖИЩЕНКО, *Техника*, 1956, 5.
12. А. А. БОЧВАР, О. С. ЖАДАЕВА, *Научные труды МИТМЗ Калинина*, 1940, 9.

Доложено 26 сентября 1957 г.

CONTRIBUTION À L'ÉTABLISSEMENT D'UNE MÉTHODE DE CALCUL DE LA CAPACITÉ DES BROyeurs

PAR

I. HUBER PANU

MEMBRE CORRESPONDANT DE L'ACADÉMIE DE LA R.P.R.

et EMIL POPA

La quantité de substances minérales broyées annuellement dépasse un milliard de tonnes. Une grande partie de cette quantité devant être transformée en poudres fines, l'opération est exécutée en grande partie au moyen des broyeurs à boulets. En tenant compte de la dépense spécifique moyenne d'énergie nécessaire au broyage, on peut évaluer à plus d'un milliard de kWh la dépense annuelle d'énergie nécessaire au fonctionnement des broyeurs. On voit donc l'importance que présente, même au point de vue de la consommation d'énergie, l'étude des processus et des machines à broyer.

Le coût du broyage représente le chapitre le plus important des frais d'exploitation des installations de préparation des minerais, surtout de celles à flottation, tandis que ceux des investissements afférents aux sections de concassage et de broyage représentent à leur tour une proportion importante de la valeur des investissements nécessaires à la construction de ces installations.

L'un des nombreux problèmes qui se posent dans le domaine du broyage des substances minérales est d'établir une méthode rationnelle de calcul de la capacité des plus importantes machines à broyer, notamment des broyeurs à boulets et des broyeurs à barres. Pour déterminer correctement les principales dimensions de ces machines afin de satisfaire les conditions de production prescrites (capacité, finesse du produit, etc.), il faut trouver une solution rationnelle au problème mentionné ci-dessus.

Dans ce qui suit, nous nous proposons de contribuer à l'établissement d'une méthode rationnelle de calcul de la capacité des broyeurs.

A cet effet, nous tiendrons compte des principaux facteurs qui influent sur la capacité des broyeurs à boulets et à barres.

Ces facteurs peuvent être groupés en trois catégories distinctes :

1. Les facteurs caractéristiques des machines à broyer, comprenant le type constructif de la machine ainsi que ses principales dimensions (le diamètre et la longueur).

2. Les facteurs caractérisant le matériau à broyer et le produit qui en résulte ; ceux-ci comprennent la résistance au broyage du matériau et la granulométrie du matériau et du produit.

3. Les facteurs caractéristiques des conditions de fonctionnement du broyeur comprenant la charge en boulets ou en barres, avec leurs dimensions, la vitesse de rotation du broyeur, la charge circulante, le rapport entre l'eau et la charge solide au cas où l'eau est employée, etc.

L'influence de ces derniers facteurs sur la capacité des broyeurs a fait l'objet de nombreuses études qui ont établi, pour chaque facteur, des valeurs limites entre lesquelles on obtient les meilleurs résultats. Ceci permet, lors de l'établissement du projet de l'installation, d'adopter, pour cette catégorie de facteurs, des valeurs comprises entre les limites respectives, et d'atteindre les meilleures conditions de fonctionnement par un réglage convenable.

Par contre, les facteurs appartenant aux deux premières catégories, bien qu'ayant une très grande influence sur la capacité du broyeur, ne peuvent pas être modifiés pendant le fonctionnement d'une machine ayant un flux technologique déterminé.

Pour toutes ces raisons, la méthode employée pour établir les dimensions des broyeurs, sans négliger les facteurs appartenant à la troisième catégorie, doit être fondée, en premier lieu, sur l'influence exercée par les facteurs appartenant aux deux premières catégories.

I. BASES THÉORIQUES DE LA MÉTHODE EMPLOYÉE

1. Etablissement de la formule de la capacité des broyeurs

Nous nous proposons d'établir une expression qui permette le calcul de la capacité Q_1 t/h d'un broyeur M_1 , appartenant à un type déterminé et dont les dimensions sont connues, devant broyer un matériau m_1 ayant une granulométrie connue jusqu'à l'obtention d'une granulométrie prescrite. Les conditions granulométriques du broyage seront affectées de l'indice 1, le diamètre intérieur et la longueur intérieure du broyeur seront désignés par D_1 et L_1 .

Considérons un second broyeur M_2 , du même type, dont la capacité Q_2 est connue et qui broie un autre matériau m_2 dans d'autres conditions granulométriques, désignées par la suite par l'indice 2. Notons par D_2 et L_2 les dimensions du broyeur M_2 .

Considérant que dans le domaine du broyage la loi de Rittinger est valable, nous pouvons en faire l'application en écrivant la relation :

$$E = KK'Q\Delta s, \quad (1)$$

dans laquelle :

E = l'énergie consommée par le broyage ;
 Q = la quantité de matériau broyé ;
 Δs = l'accroissement de la surface spécifique du matériau dû au broyage ;
 K = un coefficient dépendant de la résistance du matériau au broyage ;
 K' = un coefficient propre à la machine à broyer utilisée.

En appliquant la relation (1) au broyeur M_2 , nous pouvons écrire

$$E_2 = K_2 K'_2 Q_2 \Delta s_2, \quad (2)$$

où l'indice 2, dont les notations sont affectées, montre qu'elles se rapportent au broyeur M_2 , opérant sur la substance m_2 dans les conditions granulométriques 2.

En appliquant la relation (1) au même broyeur M_2 , mais en supposant qu'il broie la substance m_1 , dans les conditions granulométriques 1, on obtient

$$E_2 = K_1 K'_2 Q_{12} \Delta s_1, \quad (3)$$

où K_1 est le coefficient de résistance au broyage qui correspond au matériau m_1 , Δs_1 l'accroissement de la surface spécifique correspondant aux conditions granulométriques 1 et Q_{12} la capacité du broyeur M_2 opérant sur le matériau m_1 dans les conditions granulométriques 1.

On sait que les dimensions d'un broyeur (le diamètre intérieur D et la longueur intérieure L) sont liées à sa capacité par la relation :

$$Q = c D^{2.6} L, \quad (4)$$

où c est une constante dépendant du matériau à broyer ainsi que des conditions granulométriques du broyage.

En se basant sur cette relation, on peut déduire le rapport des capacités Q_1 et Q_{12} des deux broyeurs M_1 et M_2 appartenant au même type, opérant sur le même matériau m_1 , dans les mêmes conditions granulométriques 1 ; nous obtiendrons :

$$\frac{Q_1}{Q_{12}} = \frac{D_1^{2.6} L_1}{D_2^{2.6} L_2}. \quad (5)$$

Des relations (2), (3) et (5) on déduit :

$$Q_1 = Q_2 \frac{K_2}{K_1} \frac{\Delta s_2}{\Delta s_1} \frac{D_1^{2.6} L_1}{D_2^{2.6} L_2}. \quad (6)$$

Au moyen de cette formule on peut calculer la capacité Q_1 d'un broyeur à dimensions connues, devant broyer une substance quelconque dans des conditions granulométriques prescrites et, inversement, on peut déterminer les dimensions D_1 et L_1 du broyeur qui convient au broyage, en tenant compte

de la capacité donnée. Dans les deux cas il faudra déterminer le rapport $\frac{K_2}{K_1}$, que nous appellerons l'indice relatif de broyage du matériau que nous désirons broyer, de même que le rapport entre l'accroissement de la surface spécifique correspondant aux conditions granulométriques dans lesquelles fonctionne le broyeur de référence et l'accroissement de la surface spécifique correspondant aux conditions granulométriques dans lesquelles devra travailler notre broyeur.

Nous recommandons de choisir comme broyeur de référence un broyeur travaillant dans des conditions aussi rapprochées que possible de celles du broyeur dont on veut déterminer la capacité.

La formule (6) permet de résoudre divers problèmes concernant la capacité des broyeurs, comme par exemple le problème, bien souvent rencontré dans la pratique, du calcul de la capacité d'un broyeur devant broyer une substance donnée, dans des conditions granulométriques prescrites, si l'on connaît la capacité du même broyeur opérant sur une autre substance dans des conditions granulométriques différentes. Dans ce cas, on appliquera la formule :

$$Q_1 = Q_2 \frac{K_2}{K_1} \frac{\Delta s_2}{\Delta s_1} \quad (6')$$

déduite de la formule (6).

D'une manière analogue à celle utilisée pour établir la formule (6) pour le calcul de la capacité des broyeurs à boulets et à barres, on peut établir des formules pour le calcul des capacités d'autres machines à broyer, en utilisant les relations (2) et (3) ci-dessus, ainsi qu'une relation, analogue à la relation (4), exprimant la capacité du broyeur considéré, en fonction de ses dimensions.

Pour pouvoir appliquer la formule (6), il faudra déterminer auparavant les accroissements des surfaces spécifiques correspondant aux deux conditions de broyage, ainsi que l'indice relatif de broyage.

Nous exposerons ci-dessous les méthodes que nous proposons pour déterminer ces grandeurs.

2. Détermination de la surface spécifique

Il y a plusieurs méthodes expérimentales pour déterminer la surface spécifique. Certaines de ces méthodes sont fondées sur la détermination de la composition granulométrique de la matière respective, d'autres sur la détermination de sa perméabilité aux fluides ; d'autres encore sur la détermination de l'adsorption à sa surface, de sa vitesse de dissolution, de sa force coercitive, etc.

Eu égard que pour la pratique courante du calcul des dimensions des broyeurs on ne peut recommander que des méthodes rapides, n'exigeant pas un outillage spécial, nous proposerons une méthode basée sur la détermination de la composition granulométrique.

Pour le calcul de la surface spécifique d'une matière dont la granulométrie nous est connue, nous proposons l'emploi de la formule que nous avons établie dans un travail antérieur [1] :

$$s = \frac{\alpha}{\gamma \sum_{i=1}^n \Delta z_i} \sum_{i=1}^n \frac{\ln x_{i+1} - \ln x_i}{x_{i+1} - x_i} \Delta z_i, \quad (7)$$

dans laquelle

x_i, x_{i+1} représentent les dimensions limitant une classe granulométrique quelconque de la matière respective ;

Δz_i le poids (en unités de poids ou en pourcentage) de la classe considérée ;

γ le poids spécifique de la matière respective ;

α un coefficient de forme des grains ayant la valeur 6 pour les sphères et les cubes. Pour des grains de forme irrégulière nous recommandons de prendre $\alpha = 10$.

Au moyen de cette formule, on peut calculer la surface spécifique de toute la quantité de matière ou d'un groupe de classes granulométriques de celle-ci, selon les limites considérées pour les sommes comprises dans la formule.

L'expression (7) permet d'établir la formule pour le calcul de la surface correspondant à la quantité totale de matière ou à un groupe de classes granulométriques de celle-ci :

$$S = \frac{\alpha}{\gamma} \cdot \frac{G}{\sum_{i=1}^n \Delta z_i} \sum_{i=1}^n \frac{\ln x_{i+1} - \ln x_i}{x_{i+1} - x_i} \Delta z_i \quad (8)$$

dans laquelle G représente le poids de toute la matière dans le premier cas, ou le poids du groupe de classes granulométriques considéré dans le second cas. Il faut remarquer que, si Δz_i est exprimé en unités de poids, on a $G =$

$$= \sum_{i=1}^n \Delta z_i.$$

Ainsi que nous l'avons déjà montré [1], la formule (7) donne des résultats plus exacts que les autres formules employées pour le calcul des surfaces spécifiques, sur la base de la composition granulométrique.

Il est cependant évident que l'exactitude des résultats obtenus en appliquant cette formule dépend de l'exactitude de la connaissance de la granulométrie. Expérimentalement, on peut, par des moyens très simples (analyse de tamisages), déterminer d'une façon suffisamment exacte la granulométrie d'une matière dont la grosseur des grains dépasse 74μ , correspondant aux plus fins tamis utilisés couramment pour ces analyses. A l'aide de tamis plus fins — dont on ne dispose pas toujours — et le plus souvent en utilisant des méthodes pour classer la matière par élutriation, on peut même déterminer la granulométrie d'une matière plus fine que 74μ . Puisque l'application des méthodes d'analyse granulométrique d'une matière fine exige beaucoup de temps — inconvénient qui n'est même pas

compensé par une grande exactitude des déterminations — nous recommandons une autre méthode de calcul de la surface spécifique de la matière fine et dont l'application est à la fois plus facile et plus rapide.

Nous établirons d'abord une formule générale qui permet d'obtenir la surface spécifique d'une matière en supposant connue sa courbe granulométrique. Nous supposons donc que l'on connaît, soit la courbe granu-

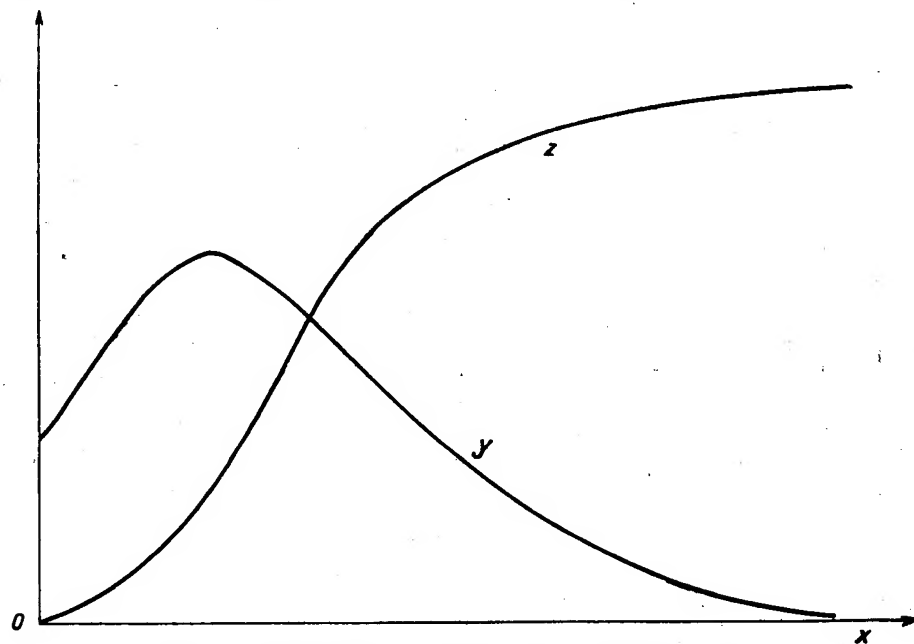


Fig. 1. — Courbes granulométriques $y = f(x)$ et $z = F(x)$.

lométrique cumulative des passages $z = F(x)$, soit la courbe de répartition granulométrique $y = f(x)$, qui est la courbe différentielle de la première (fig. 1).

Nous admettrons une répartition continue des diamètres des grains composant la matière considérée et les mêmes valeurs (moyennes) du poids spécifique et du coefficient de forme α pour tous les grains dont elle est constituée.

En partant de la relation de définition de la surface spécifique d'un grain de diamètre moyen x ,

$$s_x = \frac{\alpha}{\gamma x},$$

et en considérant la quantité de grains comprise entre les dimensions x et $x + dx$ d'un matériau, la surface de cette quantité élémentaire est :

$$dS_x = s_x dG_x,$$

où dG_x est le poids de la quantité élémentaire considérée.

En notant par z les ordonnées de la courbe granulométrique cumulative, nous pouvons écrire :

$$dz = 100 \frac{dG_x}{G},$$

où G est le poids total du matériau.

Il résulte des relations précédentes que

$$dS_x = \frac{\alpha G}{100 \gamma} \cdot \frac{dz}{x}.$$

La surface de la classe de grains dont les dimensions sont comprises entre x_1 et x_2 est donc :

$$S_{x_1-x_2} = \frac{\alpha G}{100 \gamma} \int_{x_1}^{x_2} \frac{dz}{x} \quad (9)$$

et la surface spécifique de la même classe de grains est

$$s_{x_1-x_2} = \frac{\alpha}{\gamma(x_2 - x_1)} \int_{x_1}^{x_2} \frac{dz}{x}, \quad (10)$$

ou

$$s_{x_1-x_2} = \frac{\alpha}{\gamma(x_2 - x_1)} \int_{x_1}^{x_2} \frac{y}{x} dx, \quad (11)$$

si on prend en considération la courbe de répartition granulométrique $y = f(x)$.

La surface spécifique de toute la quantité de matériau est :

$$s_t = \frac{\alpha}{100 \gamma} \int_{x_0}^{x_n} \frac{y}{x} dx, \quad (12)$$

où x_0 et x_n sont les dimensions minimum et maximum des grains dont il est constitué.

Si la courbe de répartition granulométrique est connue, sans que son équation le soit aussi, le calcul des surfaces spécifiques au moyen des formules (11) et (12) peut être effectué par intégration graphique.

On peut toutefois éviter cette opération puisque, ainsi que nous l'avons montré précédemment, ce qui intéresse c'est d'établir une méthode de calcul de la surface spécifique rien que pour la fraction la plus fine du matériau considéré, c'est-à-dire pour la quantité qui comprend les grains ayant des diamètres inférieurs à δ ($\delta = 74 \mu$). Pour cette fraction, nous pouvons trouver les équations des courbes granulométriques z et y en employant la formule de Gaudin, qui a été vérifiée par l'expérience dans plusieurs cas pour la fraction fine des courbes granulométriques.

L'équation de Gaudin a été utilisée aussi par Bond [7], [8] pour le calcul des surfaces des matières finement broyées. Dans ce qui suit nous

établirons, par une méthode simple, la formule de calcul de la surface spécifique des fractions fines.

L'équation de Gaudin est :

$$u = ax^b, \quad (13)$$

dans laquelle u est le poids en pourcentage de la classe de grains dont les diamètres sont compris entre x et $x\sqrt{2}$, correspondant donc à une classe de l'échelle de Tyler, et a et b sont deux constantes caractéristiques de la matière considérée.

D'une façon générale, nous noterons par r la raison de la progression géométrique que constituent les diamètres successifs délimitant les différentes classes de grains (dans le cas de l'échelle de Tyler $r = \sqrt{2}$), et par a et b les constantes de la formule de Gaudin, correspondant à cette raison.

Si l'on tient compte de la signification de la courbe granulométrique cumulative des passages, l'équation (13) peut être écrite aussi de la façon suivante :

$$z_{rx} - z_x = ax^b. \quad (13')$$

En considérant les grains plus fins que x , du matériau, divisés en classes successives délimitées par les diamètres $x, \frac{x}{r}, \frac{x}{r^2} \dots \frac{x}{r^n}$ et en écrivant la relation (13') pour chaque classe, on obtient :

$$z_x - z_{\frac{x}{r}} = a \frac{x^b}{r^b}$$

$$z_{\frac{x}{r}} - z_{\frac{x}{r^2}} = a \frac{x^b}{r^{2b}}$$

.....

$$z_{\frac{x}{r^{n-1}}} - z_{\frac{x}{r^n}} = a \frac{x^b}{r^{nb}}.$$

De ces relations on déduit :

$$z_x - z_{\frac{x}{r^n}} = ax^b \left(\frac{1}{r^b} + \frac{1}{r^{2b}} + \dots + \frac{1}{r^{nb}} \right).$$

A la limite, pour $n \rightarrow \infty$, cette relation devient :

$$Z = \frac{a}{r^b - 1} x^b \quad (14)$$

qui représente l'équation de la courbe granulométrique cumulative des passages, correspondant à l'équation de Gaudin (13).

En utilisant la dernière équation, on déduit la quantité de matériau $z_2 - z_1$ (en pourcentage) composé de grains de grosseurs comprises entre deux dimensions quelconques x_1 et x_2 :

$$z_2 - z_1 = \frac{a}{r^{b-1}} (x_2^b - x_1^b). \quad (15)$$

Cette même équation (14) permet, en calculant la dérivée, d'obtenir l'équation de la courbe de répartition granulométrique :

$$y = \frac{ab}{r^{b-1}} x^{b-1} \quad (16)$$

correspondant à l'équation de Gaudin (13). En utilisant la formule (11) établie auparavant et en tenant compte des équations (15) et (16) on obtient l'expression de la surface spécifique de la classe de grains dont les dimensions sont comprises entre x_1 et x_2

$$s_{x_1-x_2} = \frac{ab}{\gamma(x_2^b - x_1^b)} \int_{x_1}^{x_2} x^{b-2} dx,$$

ou

$$s_{x_1-x_2} = \frac{ab}{\gamma(b-1)} \cdot \frac{x_2^{b-1} - x_1^{b-1}}{x_2^b - x_1^b}. \quad (17)$$

La surface $S_{x_1-x_2}$ de la même classe de grains est :

$$S_{x_1-x_2} = s_{x_1-x_2} (z_2 - z_1) \frac{G}{100},$$

ou bien

$$S_{x_1-x_2} = \frac{\alpha a b G}{100 \gamma (b-1) (r^b - 1)} (x_2^{b-1} - x_1^{b-1}). \quad (18)$$

Weinig et d'autres auteurs ont montré que la limite inférieure de broyage pour les broyeurs à boulets et à barres ne dépasse pas la dimension ε ($\varepsilon = 0,7-0,818 \mu$), ce qui signifie que l'obtention des particules plus fines que ε n'est pas due à une dépense d'énergie, mais résulte de la mise en liberté des particules possédant ces dimensions, préexistantes dans la matière avant broyage. De nombreux essais ont montré que les broyeurs à boulets travaillant aux dimensions de 1-2 mm mettent en liberté toute la matière plus fine que ε , puisque, en continuant le broyage, la proportion de la matière plus fine que ε n'augmente pas.

En tenant compte de cette constatation, nous calculerons la surface spécifique des différentes substances en excluant les fractions plus fines que ε , car ce n'est que l'accroissement de la surface de la matière à broyer, pour laquelle il y a dépense d'énergie, qui nous intéresse.

En tenant compte des considérations ci-dessus, nous proposons une méthode de calcul des surfaces spécifiques utile pour le calcul de la capacité des broyeurs à boulets et à barres :

En utilisant la formule (8), on calculera la surface de la fraction de matière constituée par des grains dont les dimensions sont supérieures à δ (en général $\delta = 74 \mu$), représentant la fraction dont la granulométrie

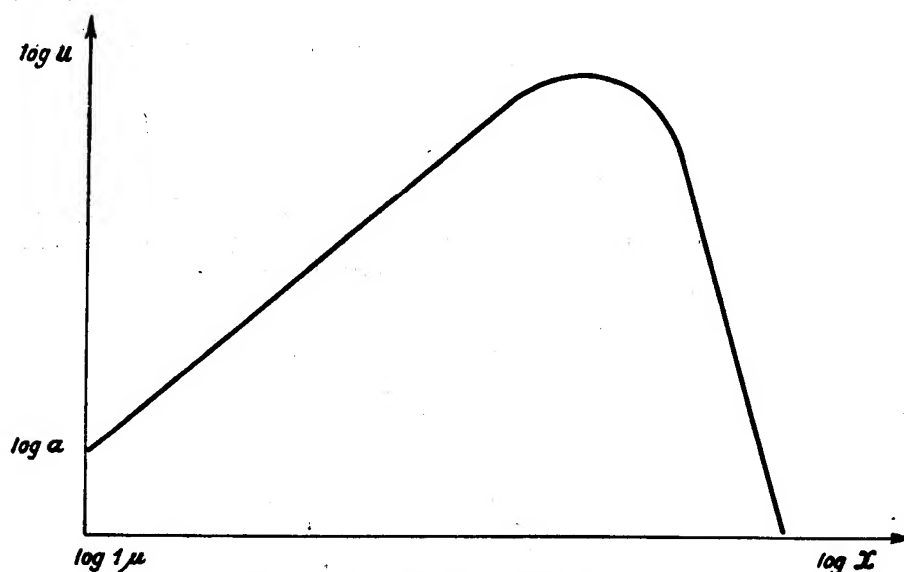


Fig. 2. — Courbe granulométrique $\log u$.

peut être déterminée d'une manière suffisamment exacte par une analyse de tamisage ainsi que par d'autres moyens fournis par l'expérience.

En utilisant la formule (18) on calculera la surface de la fraction granulométrique dont les dimensions sont comprises entre δ et ϵ .

La surface spécifique de la matière considérée s'obtient en calculant la valeur du rapport entre la somme des surfaces de ces deux fractions granulométriques et la somme de leurs poids.

Si la matière considérée ne contient qu'une faible quantité de grains possédant des dimensions comprises entre δ et ϵ , on peut en calculer la surface spécifique à l'aide de la formule (7), en ajoutant aux termes de la somme comprise dans la formule (7) le terme correspondant à la classe granulométrique $\delta - \epsilon$. L'erreur commise en appliquant cette méthode simple et rapide est d'autant moins importante que la fraction possédant les dimensions comprises entre δ et ϵ est plus petite.

Pour appliquer la formule (18), il faudra déterminer expérimentalement les constantes a et b .

A cet effet, à l'aide des données obtenues par l'analyse granulométrique de la substance, on peut représenter (fig. 2) la fonction (13) en se servant de coordonnées logarithmiques.

On peut déduire de (13) que

$$\log u = \log a + b \log x,$$

ce qui montre que cette représentation graphique donne les fractions fines du matériau sous la forme d'une droite dont le coefficient angulaire est la constante b recherchée et dont on peut facilement déterminer la valeur.

Le coefficient a sera calculé au moyen de la formule

$$a = \frac{u_\delta}{\delta^b}, \quad (19)$$

qui résulte de (13), u_δ étant obtenu par l'analyse granulométrique.

Dans le cas de broyages très fins, il est possible que la portion rectiligne de la courbe granulométrique $\log u$ (fig. 2) se trouve dans le domaine des dimensions plus fines que δ ; cette portion ne peut pas être tracée, l'expérience ne fournissant pas les données de l'analyse granulométrique.

C'est pourquoi, au cas où le coefficient angulaire b de la courbe granulométrique $\log u$ ne pourrait être déterminé par la méthode ci-dessus, on pourra le calculer selon la proposition de Bond [8] sur la base de la quantité plus fine que ε comprise dans le matériau.

En effet, cette quantité étant constante même dans le cas des broyages très fins, nous la déterminerons au moyen de la courbe granulométrique de la matière broyée à des dimensions supérieures (1—2 mm), puisque dans ce cas la portion rectiligne de la courbe $\log u$ peut être tracée grâce aux données obtenues par l'analyse granulométrique. Par conséquent, dans ces cas, pour déterminer les constantes a et b de la courbe granulométrique correspondant à une finesse prescrite du produit, nous procéderons de la manière suivante :

Nous déterminerons les constantes a' et b' correspondant à la courbe granulométrique de la matière broyée à une dimension supérieure (1—2 mm) en appliquant la méthode exposée plus haut. En utilisant l'équation (15), nous calculerons la valeur en pourcentage $z'_\delta - z'_\varepsilon$ de la fraction comprise entre les dimensions δ et ε du matériau broyé à une dimension de 1—2 mm

$$z'_\delta - z'_\varepsilon = \frac{a'}{r^{b'} - 1} (\delta^{b'} - \varepsilon^{b'}).$$

Le pourcentage de matériau z'_δ moins gros que δ étant connu de l'analyse de tamisage, de l'équation précédente on déduit le pourcentage de matériau z'_ε plus fin que ε .

Considérant que le matériau broyé à la finesse désirée a le même pourcentage z_ε de matériau plus fin que ε (ou $z_\varepsilon = z'_\varepsilon$) et connaissant par l'analyse par tamisage le pourcentage z_δ du matériau plus fin que δ , en faisant la différence nous obtenons la valeur $z_\delta - z_\varepsilon$, correspondant au produit broyé au degré voulu.

D'autre part, en calculant la constante a au moyen de la formule (19) et en appliquant la formule (15), on obtient l'équation :

$$z_\delta - z_\varepsilon = \frac{u_\delta}{\delta^b (r^b - 1)} (\delta^b - \varepsilon^b) \quad (20)$$

dont la seule inconnue est b .

On peut résoudre cette équation graphiquement en l'écrivant sous la forme suivante :

$$r^b = \frac{z_8 - z_e + u_8}{z_8 - z_e} - \frac{u_8}{z_8 - z_e} \left(\frac{\varepsilon}{\delta} \right)^b \quad (21)$$

et en remarquant que b se trouve à l'intersection des courbes suivantes, tracées dans un système de coordonnées $Y - b$

$$Y = r^b \quad (22a)$$

$$Y = \frac{z_8 - z_e + u_8}{z_8 - z_e} - \frac{u_8}{z_8 - z_e} \left(\frac{\varepsilon}{\delta} \right)^b \quad (22b)$$

Il est cependant bien plus facile d'obtenir b par la formule :

$$b = \frac{\log(z_8 - z_e + u_8) - \log(z_8 - z_e)}{\log r}, \quad (23)$$

que l'on déduit de la relation (21) en négligeant le second terme du second membre, dont la valeur est toujours très petite. L'erreur que l'on fait en utilisant la formule (23) est admissible.

3. Détermination de l'indice relatif de broyage

La méthode que nous proposons pour déterminer l'indice relatif de broyage est basée sur l'application de la formule (6') dans le cas d'un moulin de laboratoire, opérant successivement sur un échantillon prélevé sur le matériau m_1 et sur un échantillon de matériau m_2 . On déduit de la formule (6') :

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{Q_1 \Delta S_1}{Q_2 \Delta S_2} = \frac{\Delta S_1}{\Delta S_2}, \quad (24)$$

ΔS_1 et ΔS_2 représentant les accroissements des surfaces obtenus par le broyage des échantillons pris sur les substances m_1 et m_2 , et correspondant à des dépenses d'énergie identiques.

L'indice relatif de broyage $\frac{K_2}{K_1}$ peut subir certaines variations, pour la même matière, en fonction de la finesse du broyage. Pour déterminer sa valeur correspondant au degré de finesse qui doit être obtenu par le broyeur industriel, on effectuera les broyages au laboratoire jusqu'à des finesses de broyage aussi rapprochées que possible de celles des produits du broyage des matériaux m_1 et m_2 dans les broyeurs industriels M_1 et M_2 . Dans chaque cas, l'accroissement de la surface dû au broyage sera rapporté à la dépense d'énergie. Afin d'éviter de mesurer l'énergie dépensée, on pourra considérer comme unité d'énergie l'énergie dépensée pendant un tour complet du moulin de laboratoire et enregistrer le nombre de tours du moulin. L'opé-

ration consiste à broyer dans un moulin de laboratoire plusieurs échantillons de poids connus (de préférence égaux) des deux substances. Les échantillons seront broyés au préalable à 3—5 mm. Le broyage sera effectué pendant des intervalles de temps différents, en enregistrant chaque fois le nombre de tours du moulin.

Chaque fois, on fera l'analyse de tamisage de la matière brute et des produits et, en utilisant les méthodes indiquées plus haut, on calculera l'accroissement de la surface résultant du broyage. En rapportant, dans chaque cas, l'accroissement de la surface au nombre respectif de tours du moulin, on obtient les valeurs ΔS_1 et ΔS_2 qui permettent de calculer l'indice relatif de broyage au moyen de la formule (24).

II. RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

Dans le but de vérifier la méthode proposée, on a fait des essais de broyage à des degrés de finesse différents en opérant sur plusieurs minerais.

Dans tous les cas, les échantillons de minerais ont été broyés au préalable jusqu'à moins de 3 mm. Pour chaque minerai, les échantillons soumis au broyage ont eu rigoureusement la même granulométrie. Le broyage a été effectué dans un moulin à boulets de laboratoire, dont les dimensions intérieures étaient 145×260 mm, à surface intérieure lisse, faisant 100 tours par minute et travaillant avec un chargement de 4 kg de boulets. Le rapport entre l'eau et la charge solide était de 1 à 1. La quantité de minerai utilisée pour chaque opération était de 200 g. Pour faire varier la finesse du broyage, on a fait varier la durée du broyage depuis 3 minutes jusqu'à 5, 7 ou 10 minutes.

On a chaque fois calculé la surface de la matière introduite dans le moulin, ainsi que celle du produit obtenu, au moyen de la formule (8) pour les classes de dimensions dépassant 74μ et de la formule (18) pour la classe comprise entre 74μ et $0,818\mu$.

Pour obtenir des résultats aussi exacts que possible, il faut que pour les opérations effectuées au laboratoire, de même que pour le traçage des courbes granulométriques soient prises des précautions spéciales. Si le laboratoire ne dispose pas de toute la série de tamis Tyler, on utilisera des tamis aussi semblables que possible. Pour la classe de grains très fins, on utilisera, au besoin, des analyses par élutriation. En utilisant les résultats obtenus par l'analyse de tamisage, on trace les courbes cumulatives (des passages ou des refus) d'où l'on tire les pourcentages en poids des classes granulométriques correspondant à l'échelle de Tyler.

Nous donnons en exemple les essais effectués sur un échantillon de quartz de Bouřari.

Les analyses granulométriques, selon l'échelle de Tyler, de la matière d'alimentation ainsi que du produit sont rendues dans le tableau 1. Au moyen des données du tableau on a tracé les courbes granulométriques simples, en utilisant des coordonnées logarithmiques (fig. 3). En examinant la courbe I de cette figure, correspondant à la matière d'alimentation, on peut constater que cette courbe est presque droite pour la fraction plus fine que 833μ .

Ta

Quartz de Benjarl.

Dimensions		Alimentation			Pro		
					Dureé de broyage 3 min.		
μ	log. dimens.	Poids %		log u	Poids %		log u
		cum.	simp.		cum.	simp.	
2 362	3,373	21,50	21,50	1,332	1,80	1,80	0,255
1 666	3,221	48,00	26,50	1,423	7,00	5,20	0,716
1 178	3,071	66,50	18,50	1,267	12,50	5,50	0,740
833	2,920	77,50	11,00	1,041	30,50	18,00	1,255
589	2,770	85,00	7,50	0,875	41,50	11,00	1,041
417	2,620	90,00	5,00	0,698	51,50	9,50	0,977
295	2,469	93,25	3,25	0,511	63,00	12,00	1,079
208	2,318	95,50	2,25	0,352	71,50	8,50	0,929
147	2,167	96,75	1,25	0,096	78,50	7,00	0,845
104	2,017	98,00	1,25	0,096	83,50	5,00	0,698
74	1,869	98,62	0,62	—	87,50	4,00	0,602
52	1,716	100,00	1,38	—	91,50	4,00	0,602
37	1,568	—	—	—	94,50	3,00	0,477
20	1,301	—	—	—	98,35	3,85	0,585
<20	—	—	—	—	100,00	1,65	—

En considérant la portion de cette droite comprise entre les abscisses 833 μ et 208 μ , le coefficient angulaire de cette droite est

$$b = \frac{\log 11 - \log 2,25}{\log 833 - \log 208} = 1,14.$$

Le pourcentage de poids du matériau de la classe 104—74 μ , résultant de la courbe, est :

$$u_{74} = 0,676\%.$$

La constante a est

$$a = \frac{u_{74}}{74^b} = \frac{0,676}{74^{1,14}} = 0,0049.$$

Le pourcentage de poids du matériau compris entre 74 μ et 0,818 μ a été calculé au moyen de la formule (15) :

$$z_{74} - z_{0,818} = \frac{0,0049}{(\sqrt{2})^{1,14} - 1} (74^{1,14} - 0,818^{1,14}) = 1,36\%.$$

Le pourcentage de poids du matériau plus fin que 74 μ , obtenu par l'analyse de tamisage, étant de 1,38%, c'est-à-dire très voisin de 1,36%, il en résulte que le pourcentage de poids du matériau plus fin que 0,818 μ est pratiquement nul. La surface totale du matériau de dimensions dépassant 74 μ est calculée par la formule (8). Pour simplifier le calcul, on peut

bleau 1

Analyses granulométriques

duit

Durée de broyage 5 min.			Durée de broyage 7 min.			Durée de broyage 10 min.		
Poids %		log u	Poids %		log u	Poids %		log u
cum.	simp.		cum.	simp.		cum.	simp.	
0,50	0,50	—	—	—	—	—	—	—
1,50	1,00	—	—	—	—	—	—	—
5,00	3,50	0,544	0,80	0,80	—	—	—	—
10,50	5,50	0,740	1,50	0,70	—	—	—	—
17,50	7,00	0,845	3,00	1,50	0,176	0,25	0,25	—
28,00	10,50	1,021	8,50	5,50	0,740	2,00	1,75	0,243
43,50	15,50	1,190	22,50	14,00	1,146	4,50	2,50	0,397
56,50	13,00	1,113	38,00	15,50	1,190	15,50	11,00	1,041
66,00	9,50	0,977	53,50	15,50	1,190	29,00	13,50	1,130
74,00	8,00	0,903	66,50	13,00	1,113	44,50	15,50	1,190
80,50	6,50	0,812	75,30	8,80	0,944	58,00	13,50	1,130
87,00	6,50	0,812	82,00	6,70	0,826	71,00	13,00	1,113
91,50	4,50	0,653	88,00	6,00	0,778	82,00	11,00	1,041
96,40	5,44	0,735	95,28	7,28	0,862	93,02	11,02	1,041
100,00	3,06	—	100,00	4,72	—	100,00	6,98	—

utiliser le tableau 2, dont la deuxième colonne donne les surfaces spécifiques des classes comprises entre 3,327 et 0,074 mm. Pour obtenir la surface totale du matériau plus gros que 0,074 mm, on multiplie les valeurs de la deuxième colonne (tableau 2) par les poids Δz_i des classes respectives,

Tableau 2

Surfaces spécifiques des classes dépassant 0,074 mm

Classes selon l'échelle Tyler en microns $x_{i+1} - x_i$	Surface spécifique en cm^2/g $s = \frac{\alpha}{\gamma} \cdot \frac{\ln x_{i+1} - \ln x_i}{x_{i+1} - x_i}$
3 327—2 362	13,3
2 362—1 666	18,4
1 666—1 178	26,3
1 178—833	37,2
833—589	52,6
589—417	74,6
417—295	105,2
295—208	147,4
208—147	210,4
147—104	298,4
104—74	427,8

Note : Les surfaces spécifiques ont été calculées pour $\alpha = 10$ et $\gamma = 2,7$. Pour les minerais ayant d'autres poids spécifiques, les valeurs des surfaces spécifiques de ce tableau seront multipliées par le rapport $\frac{\gamma}{2,7}$.

exprimés en pourcentage de toute la quantité de matériau, et on effectue la somme. Cette opération est présentée dans le tableau suivant :

Classe μ	Surface spécifique cm^2/g	$\Delta_{z,i}$ %	Surface totale cm^2
3 000—2 362	13,9	21,50	299
2 362—1 666	18,4	26,50	486
1 666—1 178	26,3	18,50	486
1 178—833	37,2	11,00	409
833—589	52,6	7,50	394
589—417	74,6	5,00	373
417—295	105,2	3,25	342
295—208	147,4	2,25	331
208—147	210,4	1,25	264
147—104	298,4	1,25	375
104—74	427,8	0,62	265
Total		98,62	4 024

Il en résulte que la surface totale des classes 3—0,074 mm correspondant à 100 g de matériau est de 4 024 cm^2 .

La surface totale de la classe 74—0,818 μ , pour 100 g de matériau, calculée par la formule (18), est :

$$S_{74-0.818} = \frac{10 \times 0,0049 \times 1,14}{2,7 \times 0,14 \times 0,483} (74^{0,14} - 0,818^{0,14}) 10^4 = 3 160 \text{ cm}^2.$$

La surface totale de la matière comprise entre 3 000 et 0,818 μ , pour 100 g de matière, est de $4 024 + 3 160 = 7 184 \text{ cm}^2$. La surface spécifique de la même matière est :

$$s = \frac{S}{G} = \frac{7 184}{100} = 71,84 \text{ cm}^2/\text{g}.$$

Dans le cas du matériau considéré, vu que le pourcentage de la fraction de dimensions comprises entre 74 μ et 0,818 μ est de 1,36 %, donc très réduit, on peut en calculer la surface spécifique plus simplement en appliquant la formule (7) pour tout le matériau (la classe 74 μ —0,818 μ y compris).

Par cette méthode moins exacte mais plus simple et plus rapide que celle appliquée plus haut, on trouve $s = 69,25 \text{ cm}^2/\text{g}$, valeur bien voisine de $71,84 \text{ cm}^2/\text{g}$, que l'on avait obtenue en utilisant la première méthode de calcul.

Les surfaces spécifiques des produits ont été calculées en utilisant la première méthode.

En faisant les différences entre les surfaces spécifiques des produits et la surface spécifique du matériau d'alimentation, on a trouvé les accroissements des surfaces spécifiques ($\Delta s \text{ cm}^2/\text{g}$) obtenus par les broyages. Ces valeurs ont été rapportées au nombre de tours du moulin et on a trouvé de cette manière les valeurs $\Delta s/n$ en cm^2/g , qui représentent les accrois-

séments de la surface spécifique, correspondant à l'énergie dépensée pour un tour complet du broyeur.

Les résultats des recherches effectuées sur l'échantillon de quartz de Boufari sont concentrés dans le tableau 3. Des recherches analogues,

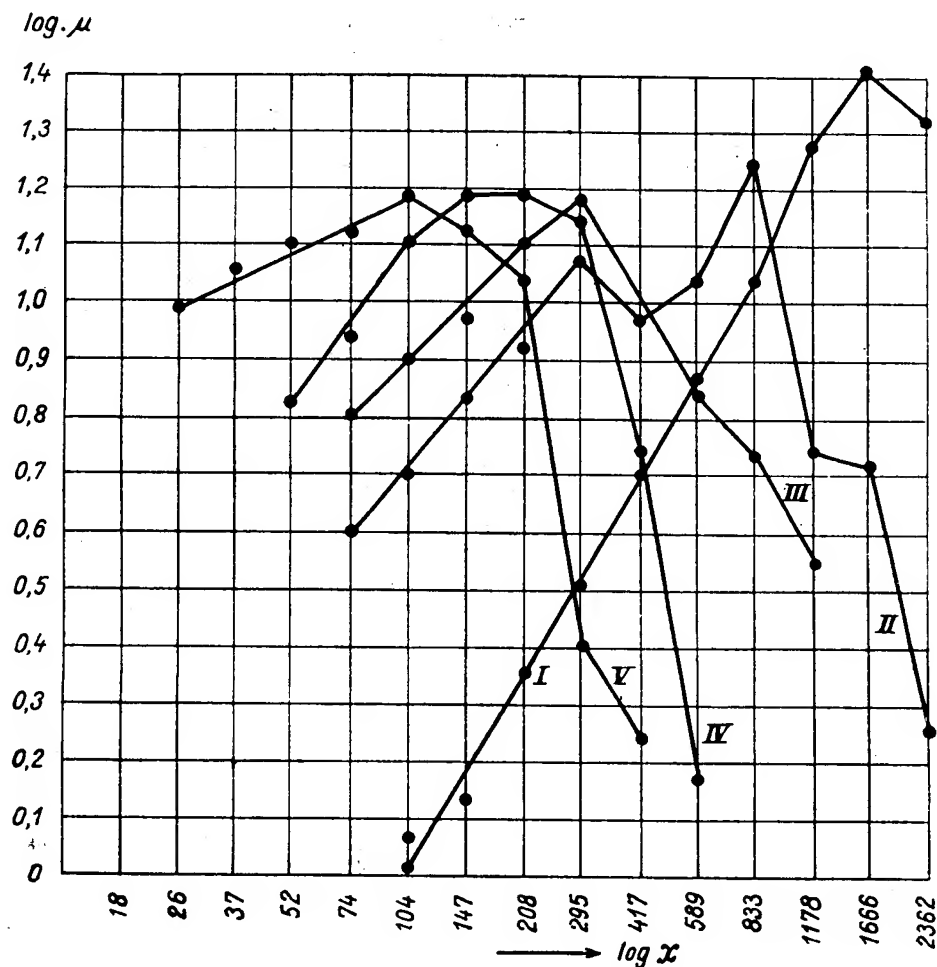


Fig. 3. — Quartz de Boufari. Courbes granulométriques.

I. Alimentation < 3 mm. II. Produit, durée de broyage 3 min. III. Produit, durée de broyage 5 min.
IV. Produit, durée de broyage 7 min. V. Produit, durée de broyage 10 min.

effectuées sur d'autres minerais, sont rendues dans les tableaux 4—5 et dans les figures 4—5.

Dans le cas des broyages très fins, où la portion rectiligne de la courbe granulométrique $\log u$ ne peut être tracée à l'aide des résultats expérimentaux, le coefficient angulaire b de cette portion a été calculé par la formule (23).

Tableau 3
Quartz de Boujari

Série de tamis	Alimenta-tion	Produit			
		Durée de broyage 3 min.	Durée de broyage 5 min.	Durée de broyage 7 min.	Durée de broyage 10 min.
μ	%	%	%	%	%
2 362	21,50	1,80	0,50	—	—
1 666	26,50	5,20	1,00	—	—
1 178	18,50	5,50	3,50	0,80	—
833	11,00	18,00	5,50	0,70	—
589	7,50	11,00	7,00	1,50	0,23
417	5,00	9,50	10,50	5,50	1,75
295	3,25	12,00	15,50	14,00	2,50
208	2,25	8,50	13,00	15,50	11,00
147	1,25	7,00	9,50	15,50	13,50
104	1,25	5,00	8,00	13,00	15,50
74	0,62	4,00	6,50	8,80	13,50
< 74	1,38	12,50	19,50	24,70	42,00
u_{74}	0,676	4	6,50	8,8	13,50
b	1,14	0,795	0,85	0,89	0,81
a	0,0049	0,130	0,167	0,190	0,40
$z_{74} - z_{0,818}$	1,36	12,20	19,20	24,4	41,70
$z_{0,818}$	—	0,30	0,30	0,30	0,30
$S_{8000-74}$	3 824	9 401	12 164	15 166	15 257
$S_{74-0,818}$	3 160	37 000	52 000	78 500	118 000
$S_t \text{ cm}^3$	7 184	46 401	64 164	93 666	133 257
$s \text{ cm}^3/\text{g}$	~ 70	465	645	940	1 350
$\Delta s \text{ cm}^3/\text{g}$	—	395	575	870	1 280
n	—	300	500	700	1 000
$\Delta s/n$	—	1,3	1,14	1,24	1,28

Tableau 4
Minéral de Ruspchijsa

Série de tamis	Alimenta-tion	Produit			
		Durée de broyage 3 min.	Durée de broyage 5 min.	Durée de broyage 7 min.	Durée de broyage 10 min.
μ	%	%	%	%	%
2 362	18,50	0,50	0,50	0,35	—
1 666	31,25	2,50	1,50	0,40	—
1 178	17,75	7,50	3,25	0,75	—
833	9,00	8,25	5,85	0,90	—
589	5,50	8,00	5,65	1,10	—
417	4,00	7,75	6,25	2,25	0,50
295	3,00	10,50	10,50	6,25	1,50
208	2,00	7,00	8,30	8,20	4,00
147	2,00	5,00	8,20	9,30	8,00
104	1,25	4,00	5,00	11,50	9,00
74	1,05	7,50	6,67	10,88	15,17
< 74	4,70	31,50	38,33	48,12	61,83
u_{74}	0,933	7,50	6,67	10,88	15,17

Tableau 4 (suite)

Série de tamis	Alimenta- tion	Produit			
		Durée de broyage 3 min.	Durée de broyage 5 min.	Durée de broyage 7 min.	Durée de broyage 10 min.
μ	%	%	%	%	%
b	0,855	0,656	0,49	0,612	0,654
a	0,0235	0,446	0,81	0,785	0,91
$z_{74} - z_{0,818}$	2,58	29,38	36,21	46	59,71
$z_{0,818}$	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12
$S_{3\ 000-74}$	4 040	9 589	9 889	12 665	11 803
$S_{74-0,818}$	7 400	107 500	155 000	174 000	217 500
$S_t\text{ cm}^2$	11 440	117 089	164 889	186 665	219 303
$s\text{ cm}^2/\text{g}$	118,0	1 200	1 685	1 910	2 240
$\Delta s\text{ cm}^2/\text{g}$	—	1 082	1 567	1 792	2 122
n	—	300	500	700	1 000
$\Delta s/n$	—	3,65	3,14	2,56	2,12

Tableau 5

Serpentine

Série de tamis	Alimenta- tion	Produit		
		Durée de broyage 3 min.	Durée de broyage 5 min.	Durée de broyage 7 min.
μ	%	%	%	%
2 362	20,0	2,50	1,25	0,60
1 666	16,0	4,00	1,75	0,80
1 178	23,0	7,25	3,00	0,90
833	15,5	9,00	3,00	0,70
589	8,0	8,00	2,50	0,75
417	5,0	7,25	3,75	0,85
295	3,5	12,50	10,75	4,40
208	2,5	10,00	12,50	9,50
147	1,75	8,00	11,25	12,00
104	1,25	7,00	10,75	12,50
74	1,05	4,93	9,35	16,13
< 74	2,45	19,57	30,15	40,87
u_{74}	0,871	5,15	9,35	16,13
b	1,0	0,64	0,81	0,98
a	0,0118	0,33	0,285	0,237
$z_{74} - z_{0,818}$	2,1	18,3	29,15	39,87
$z_{0,818}$	0,53	1,0	1,0	1,0
$S_{3\ 000-74}\text{ cm}^2$	4 458	11 271	13 200	16 186
$S_{74-0,818}\text{ cm}^2$	4 500	75 500	83 000	92 800
$S_t\text{ cm}^2$	8 958	86 771	96 200	108 986
$s\text{ cm}^2/\text{g}$	90,00	885	972	1 100
$\Delta s\text{ cm}^2/\text{g}$	—	795	882	1 010
n	—	300	500	700
$\Delta s/n\text{ cm}^2/\text{g}$	—	2,65	1,76	1,01

78

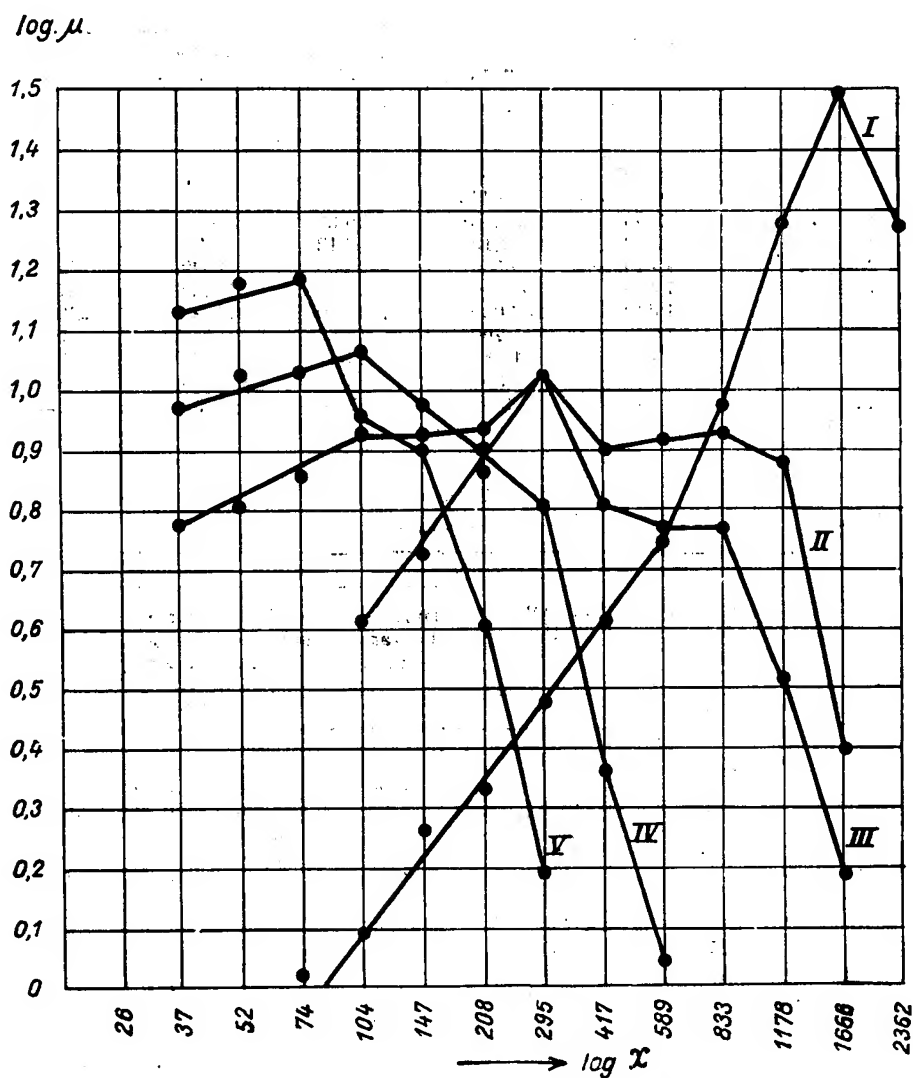


Fig. 4. — Minerai de Rușchița. Courbes granulométriques.

I. Alimentation < 3 mm. II. Produit, durée de broyage 3 min. III. Produit, durée de broyage 5 min.
IV. Produit, durée de broyage 7 min. V. Produit, durée de broyage 10 min.

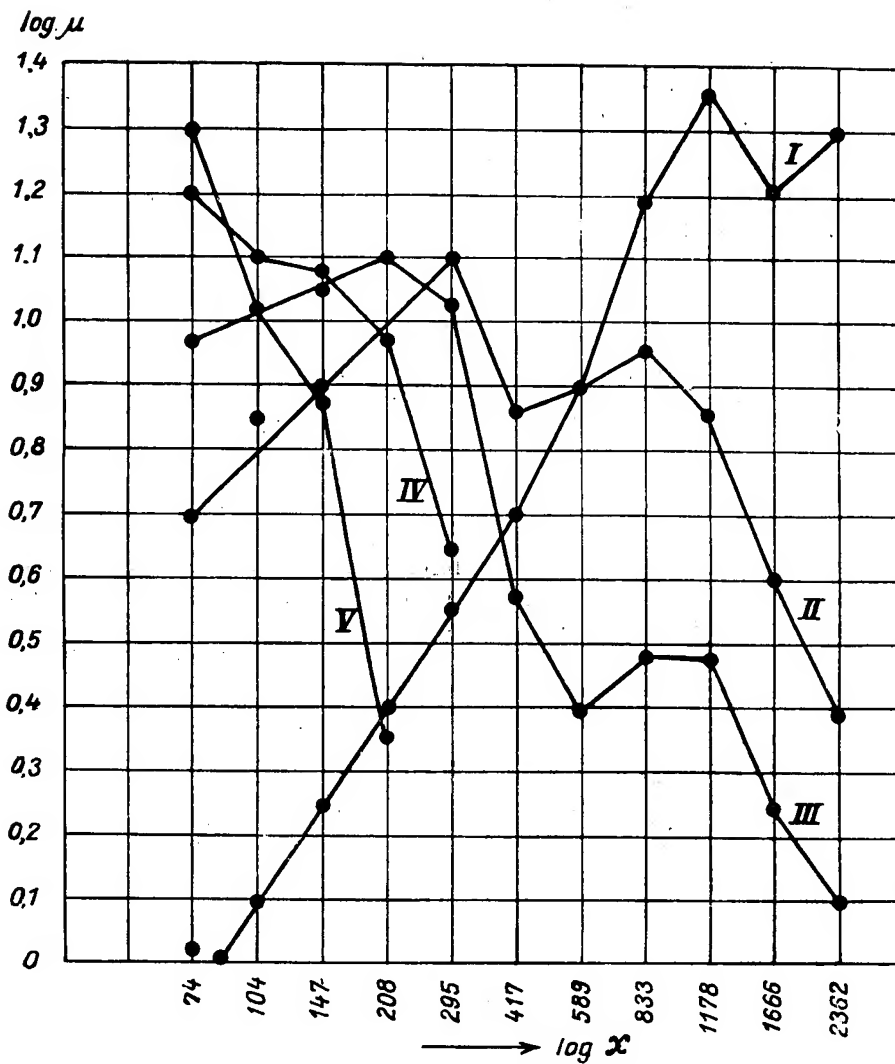


Fig. 5. — Serpentine. Courbes granulométriques.
 I. Alimentation < 3 min. II. Produit, durée de broyage 3 min. III. Produit, durée de broyage 5 min.
 IV. Produit, durée de broyage 7 min. V. Produit, durée de broyage 10 min.

Les valeurs $\Delta s/n$ calculées pour des broyages de finesse différentes, pour le quartz de Bouțari et le minerai de Rușchița, sont représentées dans le diagramme de la figure 6, où l'abscisse représente la finesse de broyage, exprimée en pourcentage de poids du matériau plus fin que 74 μ .

Pour compléter les recherches expérimentales exposées ci-dessus, nous donnerons un exemple d'application de la méthode proposée. Supposons qu'on demande de calculer les dimensions d'un broyeur capable de broyer 150 tonnes de quartz de Bouțari, en 24 heures, et dont les morceaux sont inférieurs à 20 mm, jusqu'à obtention d'une finesse de 42% au-dessous de 74 μ . Les analyses granulométriques de l'alimentation et du produit sont les suivantes :

Alimentation	Produit
20-15 mm 1,30 %	0,589-0,417 mm 2,00 %
15- 8 mm 32,50 %	0,417-0,295 mm 2,50 %
8- 5 mm 37,60 %	0,295-0,208 mm 11,00 %
5- 1 mm 19,10 %	0,208-0,147 mm 13,50 %
1- 0 mm 9,50 %	0,147-0,104 mm 15,50 %
	0,104-0,074 mm 13,50 %
	<0,074 mm 42,00 %

Prenons comme minerai de référence, le minerai de Rușchița, passé dans un broyeur dont le diamètre est de 1 800 mm, la longueur de 1 500 mm et la capacité de 65 tonnes en 24 heures.

Les analyses granulométriques du minerai brut et du produit sont :

Alimentation	Produit
>30 mm 1,3 %	0,208-0,147 mm 5,42 %
30-20 mm 21,2 %	0,147-0,104 mm 10,10 %
20-10 mm 41,2 %	0,104-0,074 mm 16,20 %
10- 8 mm 6,3 %	<0,074 68,30 %
8- 5 mm 12,0 %	
5- 0 mm 18,0 %	

En traçant les courbes granulométriques des deux minerais bruts, on ne trouve que de très petites quantités de minerai plus fin que 0,074 mm (environ 0,35% pour Rușchița et 0,80% pour le quartz). Par conséquent, dans le calcul de la surface spécifique du minerai brut, on peut appliquer la formule (7) à la quantité totale de minerai. La surface spécifique calculée de cette façon est :

$$\begin{aligned} \text{Quartz, brut} & s_1 = 34,7 \text{ cm}^2/\text{g} \\ \text{Minerai de Rușchița, brut} & s_2 = 16,3 \text{ cm}^2/\text{g} \end{aligned}$$

Les surfaces spécifiques des produits sont :

a) Quartz de Bouțari

La surface spécifique du quartz broyé (voir tableau 3, col. 6) est $s = 1\,350 \text{ cm}^2/\text{g}$.

b) Minerai de Rüşçita

La surface totale pour 100 g de minerai des classes dont le grain dépasse 74μ , calculée par la formule (8), est

$$S_{74} = 11,084 \text{ cm}^2.$$

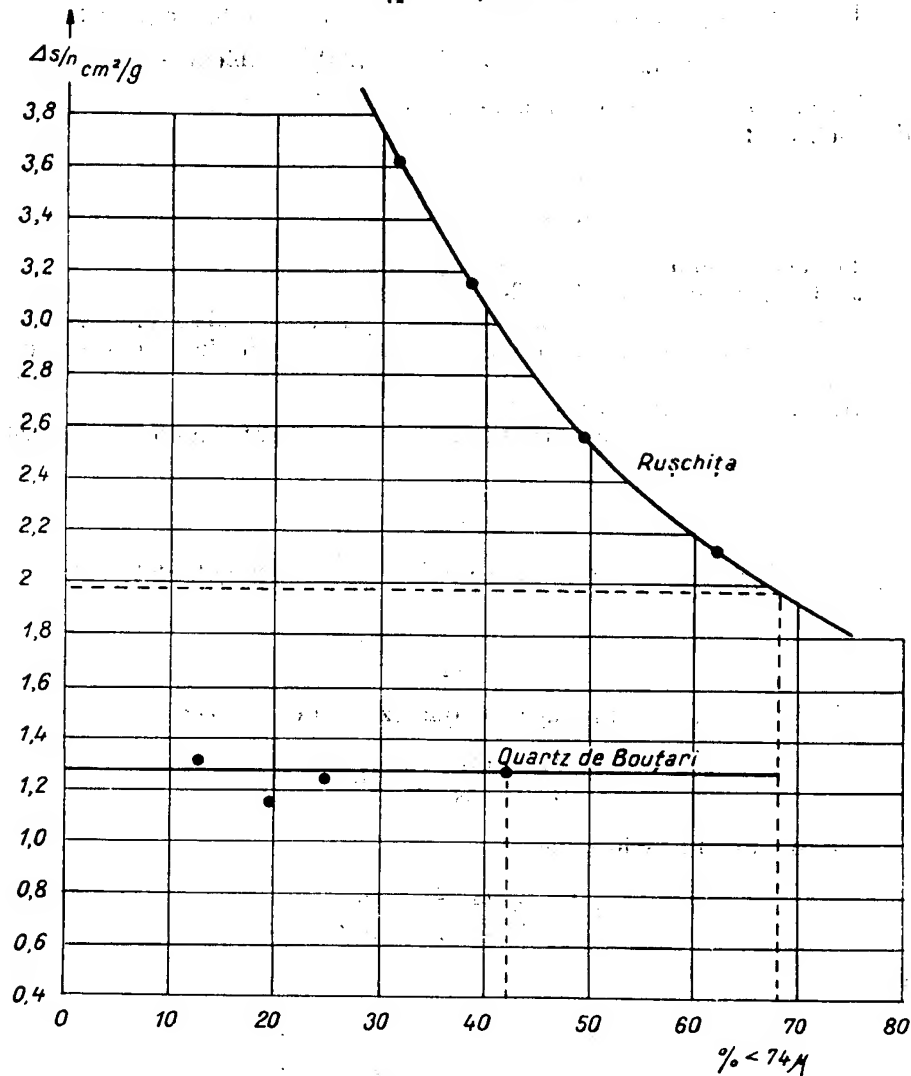


Fig. 6. — Variation de l'accroissement de la surface spécifique pour un tour de broyeur ($\Delta s/n$) en fonction de la finesse du produit.

La surface totale pour 100 g de minerai de la classe $74 \mu - 0,818 \mu$, calculée par la formule (18), est :

$$S_{74-0.818} = 408\,000 \text{ cm}^2.$$

La surface totale pour 100 g de minerai du matériau au grain plus gros que 0,818 μ est :

$$S = 419\,084 \text{ cm}^2.$$

Le poids en pourcentage du minerai plus gros que 0,818 μ est :

$$100 - z_{0.818} = 100 - 2,12 = 97,88\% \text{ (tableau 4).}$$

La surface spécifique du minerai de Rușchița, broyé par le broyeur industriel, est :

$$\frac{419\,084}{97,88} = 4\,270 \text{ cm}^2/\text{g}.$$

Les accroissements des surfaces spécifiques sont :

$$a) \text{ Quartz } \Delta s_1 = 1\,350 - 34,7 = 1\,315,3 \text{ cm}^2/\text{g}.$$

$$b) \text{ Minerai de Rușchița } \Delta s_2 = 4\,270 - 16,3 = 4\,253,7 \text{ cm}^2/\text{g}.$$

L'indice relatif de broyage sera déterminé à l'aide du diagramme de la figure 6.

Ainsi, le rapport $\Delta s/n$ est :

— pour le quartz broyé jusqu'à une finesse de 42% au-dessous de 74 μ

$$\Delta s_1/n = \frac{1}{k_1} = 1,28;$$

— pour le minerai de Rușchița, broyé jusqu'à une finesse de 68% au-dessus de 74 μ

$$\Delta s_2/n = \frac{1}{k_2} = 1,98.$$

L'indice relatif de broyage du quartz de Bouřari est donc

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{1,28}{1,98} = 0,64.$$

En appliquant la formule (6) :

$$Q_1 = Q_2 \frac{k_2}{k_1} \frac{\Delta s_2}{\Delta s_1} \frac{D_1^{2,6} L_1}{D_2^{2,6} L_2}$$

on déduit

$$D_1^{2,6} L_1 = D_2^{2,6} L_2 \frac{Q_1}{Q_2} \frac{k_1}{k_2} \frac{\Delta s_1}{\Delta s_2}$$

$$D_1^{2,6} L_1 = 1,8^{2,6} \cdot 1,5 \cdot \frac{150}{65} \cdot \frac{1,98}{1,28} \cdot \frac{1\,315,3}{4\,253,7} = 7,55.$$

Parmi les broyeurs fabriqués couramment, le seul qui satisfasse à la condition ci-dessus est le broyeur ayant le diamètre $D = 1\,800$ mm et la

longueur $L = 1\,800$ mm. Dans le cas de ce broyeur

$$D_1^{2.6} L_1 = 8,3.$$

En conclusion, en faisant l'application de la méthode proposée, pour broyer 150 tonnes de quartz en 24 heures, nous recommandons un broyeur aux dimensions : $D = 1\,800$ mm, $L = 1\,800$ mm.

BIBLIOGRAPHIE

1. I. HUBER PANU, *Contribution à l'évaluation de la surface des produits minéraux solides*, Bulletin de l'Ecole Polytechnique de Bucarest, 1948, 2-3.
2. V. A. PEROV, V. I. BRANDT, *Măcinarea minereurilor*, I.D.T., Bucarest, 1952 (traduit du russe).
3. К. А. РАЗУМОВ, *Зависимость производительности мельницы от циркулирующей нагрузки*, Горный журнал, 1949, 6, 29.
4. В. К. ЗАХВАТКИН, *Повышение эффективности процессов измельчения руд*, Горный журнал, 1949, 9, 24.
5. A. TAGGAR', *Handbook of mineral dressing*, New York, John Wiley Son, 1945.
6. M. A. GAUDIN, *Principles of mineral dressing*, McGraw-Hill Book Comp. Inc., New York, 1939.
7. C. F. BOND, W. MASON, *Crushing and grinding characteristics as determined from screen analyses*, Transactions AIMME, Milling Methods, 1934, 112.
8. — *Grindability and grinding characteristics of ores*, Transactions AIMME, Milling Methods, 1939.
9. C. F. BOND, *Reduction ratio's curves*, Engineering and Mining Journal, 1938.
10. K. A. RAZUMOV, *Proiectarea uzinelor de preparare*, I. D. T., Bucarest, 1954 (traduit du russe).
11. S. I. MITROFANOV, *Încercări de preparare minereurilor*, I.D.T., Bucarest, 1952 (traduit du russe).

Communiqué le 26 septembre 1957

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE ANWENDUNGSMÖGLICHKEITEN DES SCHWIMM- UND SINKVERFAHRENS BEI DER VORKONZENTRIERUNG EINES IN DER RVR VORKOMMENDEN KOMPLEXEN SULFIDERZES

VON

CORNEL PANDELESCU

A. EINFÜHRUNG

Den wachsenden Bedürfnissen der verschiedenen Industriezweige an mineralischen Rohstoffen steht die dauernde Verarmung der Rohstoffreserven gegenüber. Die Lagerstätten nutzbarer mineralischer Rohstoffe können nur dann wirtschaftlich abgebaut werden, wenn genügend hohe Leistungen (pro Kopf und Schicht) erreicht werden. Die Anwendung selektiver d.h. teurer Methoden für die Nutzbarmachung armer Erze würde eine prohibitive Wirkung haben. Die Armut des Roherzes an nutzbaren Komponenten, kann, vom technischen und wirtschaftlichen Standpunkt, nur durch die Aufbereitung ausgeglichen werden, indem das Roherz durch eine geeignete Aufbereitungsmethode angereichert wird.

Wenn heute die immer ärmeren Lagerstätten von nutzbaren Mineralien wirtschaftlich verwerten werden können, so ist das den letzten Fortschritten der Aufbereitungstechnik zu verdanken.

Seit hunderten von Jahren bilden die Erzaufbereitungsverfahren ein in ständiger Entwicklung begriffenes Gebiet der Technik. Die in den letzten Jahrzehnten erzielten Fortschritte sind sehr bemerkenswert, und die Unentbehrlichkeit dieser Verfahren bestätigt sich immer wieder.

Die Flotation war jahrelang als alleiniges allgemein gültiges Verfahren besonders für die Aufbereitung der Sulfiderze betrachtet. Das Verfahren hat sich entwickelt und vom technischen Standpunkt aus vervollkommenet, besonders da auch das Problem der selektiven Flotation der Oxyde durch die Anwendung der kationischen Flotationsreagenzien einigermaßen gelöst

wurde ; trotzdem wird der Produktionsprozess durch die Flotationsunkosten wirtschaftlich sehr belastet, da das Erz eine weitgehende Mahlung vor der Anreicherung erfordert. Nach den letzten statistischen Durchschnittsdaten lassen sich die Aufbereitungskosten eines armen Erzes auf dem Wege der Flotation wie folgt auf die einzelnen Operationen verteilen :

— Zerkleinerung	13,3 %	} 53,3 %
— Mahlen	40,0 %	
— Konzentration	16,7 %	
— Hilfsoperationen	30,0 %	

Kennzeichnend ist die Tatsache, daß über 50 % der Unkosten auf die Zerkleinerung und das Mahlen entfallen. Je inniger die Verwachsenheit der verschiedenen Mineralien im Erz ist und je höher der Gehalt an Mineralien in den Konzentraten gefordert wird, um so höher fallen diese Unkosten aus.

Berücksichtigt man daß die Zerkleinerungsoperationen kostspielig sind und daß man für den groben Abgang leichter Verwendung findet als für den feinen, so wird man eine erhebliche Verringerung der Unkosten erzielen, wenn man das Roherz einer Vorbehandlung unterzieht, wodurch vor den eigentlichen Mahlungs- und Konzentrierungsprozessen ein gewisser Teil von diesem als Endabgang ausscheidet.

Im Rahmen dieser Vorbehandlung — der sogenannten Vorkonzentrierung — hat das Sink- und Schwimmverfahren in immer größerem Umfang Anwendung gefunden. Die Möglichkeiten dieses Verfahrens sind im Laufe der letzten zwanzig Jahre in den Allflotationsanlagen besonders klar zutage getreten. Die Aufbereitungsanlage der Auguste-Viktoria-Werke in Westfalen, Deutsche Bundesrepublik, ist ein in dieser Beziehung überzeugendes Beispiel. Das dort geförderte Erz enthält 3—5 % Blei und 6—7 % Zink. Durch Anwendung des Verfahrens der Allflotation zur Aufbereitung dieses Erzes erzielte man ein Bleikonzentrat von 75—78 % Pb und 0,6—0,8 % Zn und ein Zinkkonzentrat von 58—60 % Zn und 0,4—0,6 % Pb sowie einen Endabgang, der noch 0,27—0,29 % Pb und 0,4—0,5 % Zn enthielt. Die in den letzten Jahren durchgeführten Untersuchungen ergaben jedoch, daß man, durch Behandlung der Fraktion von über 5 mm Korngröße des auf 40 mm gebrochenen Erzes im Konzentrierungsverfahren mit schweren Trüben dank dessen hoher Trenngenauigkeit, den mineralarmen Abgang in großem Maße aus dem Erz entfernen kann. Auf Grund dieser Erfahrung wurde das Flotationsaufbereitungswerk im ersten Halbjahr 1955 mit einer Vorkonzentrierungsanlage für schwere Trüben versehen, die Roherz von der Korngröße 40—50 mm bei einer Leistung von 70 t/h verarbeitet. In dieser Anlage werden ungefähr 35 % des Roherzes als Endabgang mit 0,25—0,30 % Pb und 0,45—0,50 % Zn ausgeschieden; den Rest von 65 % bildet ein Vorkonzentrat, das zusammen mit der Erzfraktion von der Korngröße < 5 mm durch Flotation weiter verarbeitet wird, wodurch man Konzentrate und Abgänge erhält, deren Qualität wenigstens den bei der Allflotation erhaltenen Werten entspricht.

Bei Ersetzung der Allflotation durch Verbundaufbereitung, erzielt man in diesem Falle die nachstehenden Vorteile :

- a) Erhöhung der Leistung der Konzentrierungsanlage um 35%.

- b) Verringerung um 25—30% der Mahlungs- und Flotationsunkosten sowie der Ausscheidungsunkosten des Abganges.
- c) Erzielen eines groben Abganges, der für Aufschüttungen in der Grube oder als Pflasterstein verwendet werden kann.
- d) Vergrößerung der Erzreserven, da man auch die erzarmen Schichten der Lagerstätte zum Abbau und zur Verarbeitung heranzieht.
- e) Die durch Vorkonzentrierung erreichte Ersparnis von 19—28 % entspricht einem Satz von 6—9% der Gesamtunkosten je Tonne Roherze.

In Rumänien, wo bedeutende Lagerstätten nutzbarer Mineralien vorkommen, wurden in den letzten zehn Jahren auf dem Gebiete der Verwertung dieser Mineralien, sowohl durch Bau neuer Aufbereitungsanlagen, als auch durch Instandsetzung oder Erweiterung der alten Anlagen, bemerkenswerte Fortschritte verzeichnet. Diese Anlagen werden aber mit der Zeit nicht mehr in der Lage sein, mit dem gewaltigen Entwicklungsrhythmus unserer Bergbauindustrie Schritt zu halten, wenn man sowohl das schnelle Anwachsen der Produktion nutzbarer Erzstoffe als auch die vorgeschrittene Abnutzung vieler dieser Anlagen in Betracht zieht.

Andererseits wurden als Ergebnis der geologischen Forschungen der letzten Jahre neue und wichtige Lagerstätten nutzbarer Mineralien entdeckt, die möglichst rationell verwertet werden müssen.

Es ist demnach ersichtlich, daß die Aufbereitungstechnik uns wichtige Probleme stellt, für deren Lösung, sowohl die erreichten Fortschritte als auch die Richtlinien berücksichtigt werden müssen, die sich in den letzten Jahren auf diesem Gebiete geltend gemacht haben.

Somit stellt sich für unsere Flotationsanlagen, in denen — mit Ausnahme der Quecksilber- und der meisten goldhaltigen Erze — die Gesamtheit der Nichteisenerze der RVR verarbeitet wird, das Problem den Betrieb dieser Anlagen, durch Modernisierung und Einführung der neuen Technik, zu verbessern. In dieser Richtung wird man die Tendenzen der letzten Zeit berücksichtigen müssen, die eine Verbindung der gravimetrischen Methoden — in unserem Falle des Sink- und Schwimmverfahrens in schweren Trüben — mit der Flotation anstrebt. Wie bereits erwähnt, wird dieses Verfahren besonders im Falle armer Erze angewandt, wodurch sowohl die Abmessungen der Mahl- und Flotationsanlagen als auch der Verbrauch an Energie und Reagenzien erheblich verringert werden. Um eine Vorkonzentrierung der Metallsulfide zu erreichen, besonders auf dem Wege des Sink- und Schwimmverfahrens müssen demzufolge Versuche angestellt werden, um eine Produktivitätssteigerung jener Flotationsanlagen zu erreichen, die Erze von geringerer aber konzentrierter und grobdisperser Mineralisation verarbeiten.

Im folgenden werden wir auf Grund unserer Untersuchungen die Möglichkeit anführen, einerseits die entsprechenden schweren Trüben zu erhalten, andererseits dieses Verfahren zur Vorkonzentrierung eines komplexen Sulfiderzes aus der RVR — in unserem Falle des Bleiglanz-Blende-Pyrits aus Capnic — anzuwenden.

B. VERSUCHE ZUR HERSTELLUNG SCHWERER TRÜBEN

Zur Erzielung schwerer Trüben werden im Falle der Erztrennung gewöhnlich Bleiglanz und Ferrosilizium gebraucht.

Für die Verarbeitung des nichteisenhaltigen Erzes aus Capnic wäre der geeignetste Schwerstoff zum Erzielen der schweren Trübe nach diesem Verfahren das Bleiglanzkonzentrat selber, das man in der Flotationsanlage in Capnic erhält; auf diese Weise wäre sowohl das Problem der Gewinnung und des Transportes, als auch im großen Maße das Problem der Wiedergewinnung des Schwerstoffes gelöst.

Demzufolge wurde eine Reihe von Versuchen mit Capnic-Bleiglanzkonzentraten angestellt.

Es ist bekannt, daß die wirtschaftliche Anwendung des Sink- und Schwimmverfahrens die Herstellung von Trüben erfordert, die bestimmte Bedingungen erfüllen müssen. Zu den wichtigsten Bedingungen dieser Art, die wir auch im Laufe unserer Versuche verfolgt haben, gehören: das spezifische Gewicht, die Konsistenz oder scheinbare Viskosität und die Stabilität.

Eine Trübe muß demnach ein bestimmtes, dem Anreicherungsprozess angepaßtes und spezifisches Gewicht haben, das konstant bleiben muß. Die Trübe muß ferner möglichst stabil sein, und diese Stabilität nur im Bedarfsfalle (bei Regeneration und Verdickungsoperationen) zu verlieren. Die Konsistenz muß so niedrig als möglich bleiben, um das Absetzen der Erzkörner — insbesondere der kleinsten — nicht zu verhindern oder zu verzögern.

Ein Durchschnittsmuster (SORTE 1) des Bleiglanzkonzentrats aus Capnic, mit dem Versuche angestellt wurden, hatte die folgenden Kennziffern:

Chemische Zusammensetzung

Blei (Pb): 52,1 %

Zink (Zn): 5,72 %

Kupfer (Cu): 7,11 %

Schwefel (S): 20,3 %

Spezifisches Gewicht $\gamma = 6,32 \text{ gr/cm}^3$

Siebanalyse

Korngröße μ	>150	150—100	100—75	75—60	60—40	40—20	20—10	<10
%	0,8	1,3	9,0	5,5	16,1	19,3	41,2	5,8
kumul. Prozentsatz	0,8	2,1	10,1	14,6	28,7	50,0	94,2	100,0

Außer dem unmittelbar beim Filter gesammelten Capnic-Bleiglanz-konzentrat wurden im Laufe der Versuche auch andere Sorten des gleichen Konzentrats untersucht:

SORTE 2

Capnic-Bleiglanzkonzentrat, 10 Minuten lang in einer Laboratoriumskugelmühle (300/180 mm) mit 6 kg Stahlkugeln von 3 cm Durchmesser naß gemahlen; das Verdünnungsverhältnis (flüssig : fest) betrug 0,5 : 1.

Siebanalyse

Korngröße μ	>150	150-100	100-75	75-60	60-40	40-20	20-10	<10
%	0,5	1,1	4,1	5,2	14,3	24,8	44,1	5,9
kumul. Prozentsatz	0,5	1,6	4,7	8,9	20,2	47,0	94,1	100,0

SORTE 3

Capnic-Bleiglanzkonzentrat, in einer Laboratoriumsmühle wie oben 15 Minuten lang naß gemahlen.

Siebanalyse

Korngröße μ	>150	150-100	100-75	75-60	60-40	40-20	20-10	<10
%	0,5	0,9	3,0	3,0	9,2	32,3	44,2	6,9
kumul. Prozentsatz	0,5	1,4	3,4	5,4	11,6	45,9	93,1	100,0

SORTE 4

Während der Flotation nehmen die Mineralienpartikeln gewisse Eigentümlichkeiten an, die auf die Eigenschaften der Trübe einen schädlichen Einfluß haben können. Um diese schädlichen Eigentümlichkeiten zu beseitigen wurde während des Mahlens eine verlängerte Durchwirbelung in nassem Zustand in der Weise durchgeführt, daß man das Capnic-Bleiglanzkonzentrat in einer Laboratoriumsmühle mit 3 kg Stahlkugeln von 1/2" Durchmesser 30 Minuten naß gemahlen hat; das Verdünnungsverhältnis des festen Stoffes zur Flüssigkeit betrug 1 : 1.

Siebanalyse

Korngröße μ	>150	150-100	100-75	75-60	60-40	40-20	20-10	<10
%	0,6	0,9	3,3	5,0	11,2	32,0	41,4	5,6
kumul. Prozentsatz	0,6	1,5	3,8	6,8	15,0	50,0	94,4	100,0

SORTE 5

Diese Sorte wurde dadurch gewonnen, daß man aus dem Capnic-Bleiglanzkonzentrat der Sorte 4 das Material < 5 μ , das 2,4 % darstellte, ausschied.

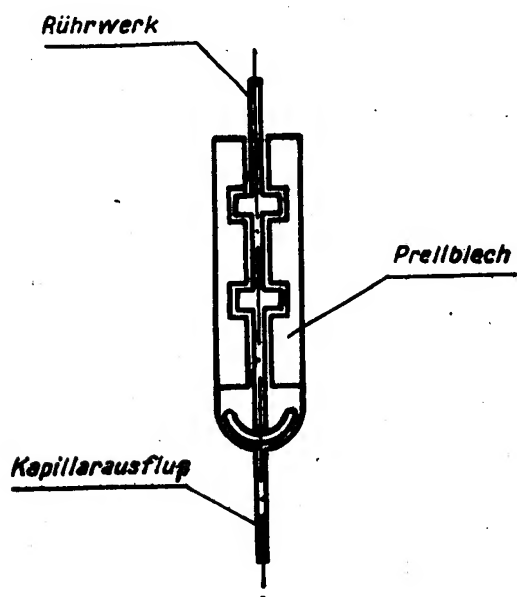
Mit diesen fünf Sorten von Capnic-Bleiglanzkonzentraten als Schwerstoffen sind Trüben von verschiedenen spezifischen Gewichten hergestellt worden, deren Haupteigenschaften auf folgende Weise bestimmt wurden :

Das spezifische Gewicht der Trübe

Das spezifische Gewicht wurde durch Abwägung eines zunächst leeren und dann mit der Trübe gefüllten Meßzylinders von 1 000 cm³ Inhalt bestimmt und hierauf durch Nachrechnen überprüft. Zur Kontrolle wurden von Zeit zu Zeit die spezifischen Gewichte mit dem Pyknometer und der analytischen Waage ermittelt.

Die Konsistenz oder scheinbare Viskosität der Trübe

Man verfügt bisher über keine Methode zur Bestimmung eines genauen Wertes für die Kennzeichnung der Viskosität oder — besser gesagt — der



Konsistenz nicht-Newtonscher Flüssigkeiten, wie dies der Fall schwerer Trüben ist. Da die Konsistenz oder scheinbare Viskosität das Verhalten der schweren Trüben entsprechend der Viskosität der reinen Flüssigkeiten kennzeichnet, wurde die Konsistenz der Trüben durch Methoden bestimmt, die jenen der Viskositätsbestimmung der reinen Flüssigkeiten ähnlich sind. In diesem Sinne wurde ein von uns in besonderer Bauart ausgeführter Ausflußviskosimeter (Abb. 1) benutzt. Dieser ist ein mit Rührwerk versehener Viskosimeter, der mit senkrechtem Kapillarausflußrohr und zwei Preßblechen ausgerüstet ist, um das Drehen der Trübe im Zylinder während der Bewegung des Rührwerkes zu verhüten und die konstante Dichte der Trübe beim Ausfluß durch das Kapillarrohr

Abb. 1. — Viskosimeter mit Rührwerk und vertikalem Kapillarrohr

zu sichern. Die scheinbare Viskosität einer Trübe wurde durch Messung der Ausflußzeiten T_m und T_a von gleichen Volumen Trübe bzw. Wasser bestimmt. Kennt man die Dichte δ der Trübe und die Viskosität η_a des Wassers bei der umgebenden Temperatur, wird die scheinbare Viskosität η_m der Trübe mit Hilfe folgender Formel bestimmt :

$$\eta_m = \eta_a \frac{T_m}{T_a} \delta.$$

Nach den Überprüfungen mit reiner Flüssigkeit haben wir festgestellt, daß die Drehzahl des Rührwerkes die Meßresultate nicht merklich beeinflußt.

Die Stabilität der Trübe

Eine allgemein angenommene Methode zur Bestimmung der Stabilität einer schweren Trübe gibt es bis heute ebenfalls nicht. In der Fachliteratur wird dieser Kennwert einer Trübe gewöhnlich nach ihrer Absetzgeschwindigkeit in einer bestimmten Zeitperiode, z.B. 20–30 Minuten, abgeschätzt.

Im Laufe unserer Versuche für die Stabilitätskontrolle wurde eine Reihe von Bestimmungen der Absetzgeschwindigkeiten der Trüben folgenderweise ausgeführt: in einem Meßzylinder wurde die Sinkgeschwindigkeit der Trennoberfläche zwischen der Trübe und dem klaren Wasser beobachtet.

Obgleich man nach dieser Schätzungsmethode der Stabilität, bei gleichen Sinkgeschwindigkeiten der Trennungsfläche, je nach der Kornzusammensetzung des Schwerstoffes die verschiedensten Dichten der Trüben in den oberen Schichten feststellen kann, haben wir trotzdem diese Methode für unsere vergleichenden Schätzungen als genügend aufschlußreich angesehen.

Was die Kornzusammensetzung der verschiedenen Sorten von Schwerstoffen betrifft, wurde für die Fraktion der Korngröße über $60\ \mu$ die Siebmethode mit Standardsieben, während für die Korngröße unter $60\ \mu$ die Analyse im Wasserstrom mit dem Nöbel-Apparat angewandt. Auf Grund der ausgeführten Messungen sind im Diagramm der Abbildung 2 die Werte der Konsistenz (cP) und die mittleren Sinkgeschwindigkeiten (cm/Min) in Abhängigkeit vom spezifischen Gewicht der mit dem auf verschiedene Korngrößen gemahlenen Capnic-Bleiglanz hergestellten Trüben, eingetragen.

Aus diesen Diagrammen ist ersichtlich, daß bei gleichem spezifischem Gewicht die Konsistenz sinkt, und die Absetzgeschwindigkeit steigt, demnach die Stabilität bei wachsender Korngröße sinkt. Für eine Trübe mit einem bestimmten spezifischen Gewicht ist es wichtig, das geeignetste Verhältnis zu finden zwischen dem Gehalt an feinkörnigem Material, d.h. große Stabilität und dem Gehalt an grobkörnigem Material, d.h. kleine Konsistenz. Zwischen diesen beiden Kennwerten einer Trübe besteht sichtlich eine enge Beziehung und die Vorteile der einen sind im allgemeinen durch die Nachteile der anderen aufgehoben, so daß sehr oft zwischen Konsistenz und Stabilität einer Trübe ein Kompromiß gesucht wird, der meistens von den Arbeitsbedingungen abhängt.

Daraus haben wir den Schluß gezogen, daß man die geeignetste Trübe erhalten kann, wenn man als Schwerstoff Capnic-Bleiglanzkonzentrat mit den der Sorte 4 ($79\ \% < 40\ \mu$) ähnlichen Kennzahlen verwendet.

Die Versuche haben bestätigt, daß die mit Capnic-Bleiglanz (Kennzahlen der Sorte 4) als Schwerstoff, hergestellten Trüben, mit einem in der Erztrennung gewöhnlich gebrauchten spezifischen Gewicht von 2,7–2,9 eine Konsistenz von 10–14 cP und eine Absetzgeschwindigkeit von 0,5–1,5 cm/Min haben, Werte die in der Fachliteratur als best geeignete Grenzen angegeben sind. Es muß erwähnt werden, daß sich die genannte Absetzgeschwindigkeit auf statische Bedingungen bezieht; da jedoch die normalen Arbeitsbedingungen auch eine leichte Aufwirbelung der Trübe erzeugen, wird die Stabilität derselben höher ausfallen als diejenige in den statischen Bedingungen.

92

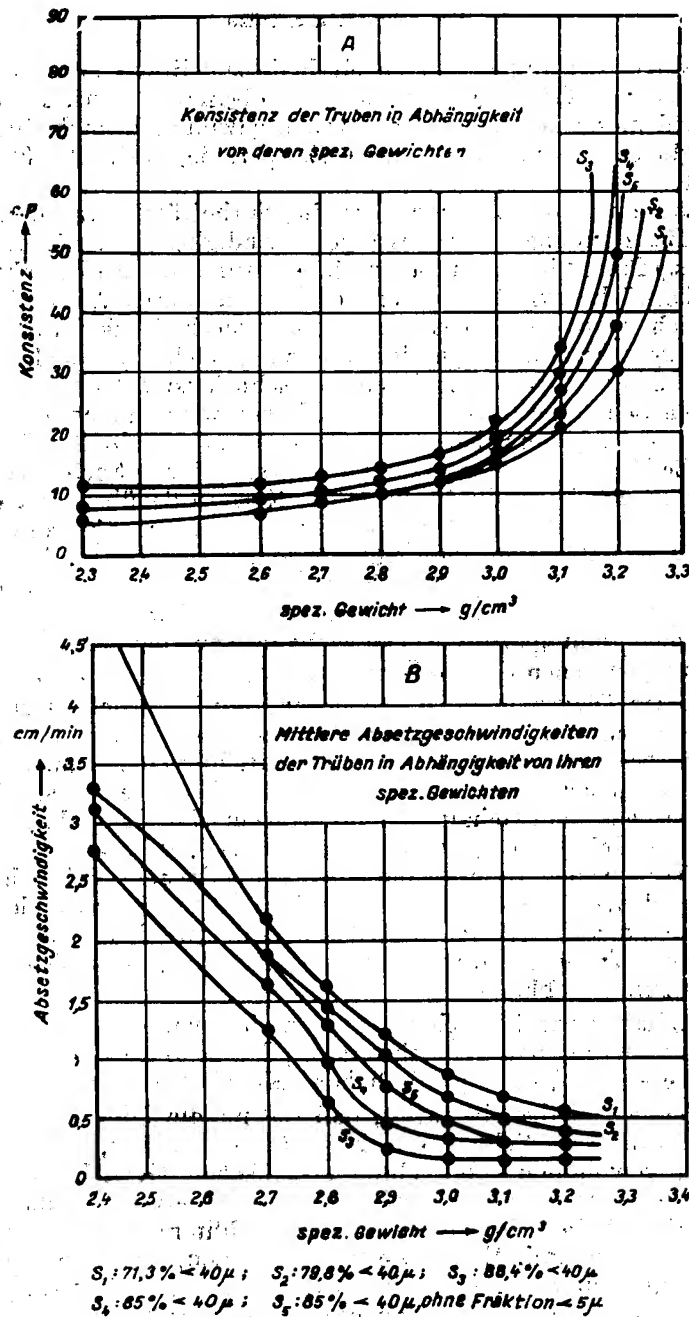


Abb. 2. — A. Konsistenz der Trüben in Abhängigkeit von ihren spezifischen Gewichten — B. Mittlere Absetzgeschwindigkeiten der Trüben in Abhängigkeit von ihren spezifischen Gewichten.

C. DICHTETRENNUNGSVERSUCHE VON KOMPLEXEN SULFIDERZEN AUS CAPNIC

Zwecks Erzielung eines möglichst repräsentativen Durchschnittsmusters des Erzes, das man zu verarbeiten beabsichtigte, wurden die Proben in den Arbeitsschichten während 2—3 aufeinanderfolgenden Tagen vom Sammelband der Vorebrecher gezogen (die Stücke hatten einen Durchmesser von höchstens 50—60 mm).

Die chemische Analyse des Durchschnittsmusters ergab folgende Zusammensetzung:

Pb	:	2,33	%
Zn	:	2,91	%
Cu	:	0,25	%
S	:	7,25	%

Die mineralogische Untersuchung des Erzes ergab folgende Hauptcharakteristiken:

Die Mineralisation besteht aus: Blende, Bleiglanz, Chalkopyrit, Pyrit, Markasit, Tetraedrit, Eisenglanz in Vereinigung mit einer aus Quarz, Kalkspat und Rhodokrosit gebildeten Gangart.

Die metallischen Mineralien sind gewöhnlich an den Quarz gebunden und nur zufällig an Kalkspat oder Rhodokrosit.

Die *Blende* erscheint in großen Körnern (max. 8 mm) und bildet mit dem Bleiglanz gut entwickelte, manchmal sogar kompakte (3—4 cm) Nester. Ein kleiner Teil der Blendenkörner (cca 20 %) bilden isoliert, mit dem Bleiglanz oder dem Chalkopyrit, Imprägnationen im Quarz.

Die am meisten angetroffene Vereinigung bildet die Blende mit dem Bleiglanz, sie ist im allgemeinen grobkörnig (> 2 mm) und zu Nestern oder Bändern ausgebildet. In einigen Fällen bildet die Blende auch geschlossene Vereinigungen mit dem Bleiglanz u.zw. durchdringen Bleiglanzfaser von 0,03—0,12 mm die Blendenmasse oder imprägnieren feine Bleiglanzeinschlüsse den Umkreis der Blendenkörner. Die Vereinigung Blende—Chalkopyrit ist seltener jedoch sehr eng (0,1 mm). Die Vereinigung Blende—Gang ist im allgemeinen weniger eng als die mit dem Bleiglanz, da diese in den Gängen zusammen eingeschlossen sind.

Der Bleiglanz hat eine der Blende sehr ähnliche Bildungsweise, mit der er sich in gut entwickelten Nestern (2—3 cm) vereinigt. Zum Unterschied von der Blende bildet der Bleiglanz mit dem Chalkopyrit und manchmal mit dem Quarz engere Vereinigungen (Bleiglanzkörner (0,1—0,5 mm) mit allotriomorphen Rändern sind im Quarz verstreut).

Chalkopyrit erscheint verschieden von den anderen Mineralien und zwar:

- in Nestern, Scheiben oder in Quarz eingeschlossener Fasern, von Blende und Bleiglanznestern isoliert,
- als Einschlüsse in Blende oder mit dem Bleiglanz gegenseitige Einschlüsse bildend,
- als feine Einschlüsse von unregelmäßigen Formen im Quarz,
- in Vereinigung mit Pyritkörnern.

Das *Pyrit*, die gleichförmigste Verbreitung von allen metallischen Mineralien, erscheint im allgemeinen in Dimensionen um 1 mm. Es imprä-

niert das Muttergestein stark, erscheint in idiomorphen Kristallen oder bildet hipidiomorphe und allotriomorphe Einschlüsse in den Bleiglanz- und Blendenestern oder in den Chalkopyritmassen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die vorherrschenden metallischen Mineralien — Blende und Bleiglanz — im allgemeinen in Nestern erscheinen (70 % > 5 mm) und untergeordnet feine Imprägnationen (isoliert oder in Vereinigung) in den Quarzgängen bilden. Das Chalkopyrit erscheint seltener in Vereinigungen mit Pyrit oder Bleiglanz, ist jedoch allgemein im Quarz eingeschlossen. Das Pyrit ist sowohl in den Teilen, in denen auch die anderen metallischen Mineralien erscheinen, als auch in den Gesteinsfragmenten gleichmäßig verteilt. Die Gangart ist hauptsächlich durch Kalkspat und Rhodokrosit vertreten. Die Vereinigung zwischen den metallischen Mineralien untereinander ist inniger als zwischen diesen und der Gangart.

Wird eine Vorkonzentrierung vorgenommen so kann man behaupten, daß bei einer Grobzerkleinerung der Hauptteil der Blende und des Bleiglanzes (cca 75 %), die gut entwickelte Nester bilden, von der Gangart befreit werden können; trotzdem könnte sich ein guter Teil der metallischen Mineralien (cca 25 %), die als Imprägnationen von unter 2—3 mm erscheinen, bei einer zu groben Zerkleinerung nach der Vorkonzentrierung mit den Körnern der Gangart verlieren. Da jedoch einige Stücke stark imprägniert sind, wird deren spezifisches Gewicht merklich ansteigen und bei der Vorkonzentrierung können sie in das Konzentrat übertreten. Ebenso wird die große Härte des Quarzes und die große Sprödigkeit des Bleiglanzes und der Blende die Trennung derselben von der Gangart selbst bei einer groben Zerkleinerung erleichtern (die Kornoberflächen werden hierdurch von den metallischen Mineralien befreit werden können). Man kann demnach behaupten, daß nur ein kleiner Teil der metallischen Mineralien in der Gangart eingeschlossen bleibt und dadurch bei der Vorkonzentrierung verloren geht.

Gegenwärtig wird das Komplexsulfidierz aus Capnic durch allselektive Flotation verwertet. Die durch Flotation erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 angegeben, die die mittleren technologischen Kennzahlen der Flotationsanlage aus Capnic enthalten.

Tabelle 1

Material	Metallgehalt %				Metallausbringen %			
	Pb	Zn	Cu	S	Pb	Zn	Cu	S
Roharz	2,3—2,6	2,9—3,3	0,3—0,45	8,1—10,0				
Bleikonzentrat	49—53	6,0—7,0	6,95—7,5	20—23	80—87		63—78	
Zinkkonzentrat	1,5—2,8	48—50	0,9—1,1	33—35		63—70		
Pyrit	2—3,5	4,5—8	0,5—0,9	40—48				15—30
Abgang	0,15—0,2	0,45—0,6	0,04—0,08	4,2—5,4				

★

Um die Verteilung des Metallgehaltes auf die verschiedenen Kornklassen zu ersehen, ist eine Siebanalyse des auf 22 mm zerkleinerten Erzes ausgeführt und die Hauptelemente jeder Korngrößenklasse bestimmt worden. Die Resultate wurden in Tabelle 2 eingetragen.

Tabelle 2

Korngrößen- klassen mm	Gewichtsaus- bringen %	Metallgehalt %				Metallausbringen %			
		Pb	Zn	Cu	S	Pb	Zn	Cu	S
22-18	39,63	1,48	2,01	0,21	6,34	26,70	29,75	38,32	36,30
18-15	10,28	1,98	2,10	0,20	6,61	9,25	7,98	9,37	9,82
15-12	12,13	1,90	2,42	0,19	6,11	10,43	10,95	10,60	10,65
12-9	5,32	1,95	2,56	0,20	6,21	4,70	5,13	4,87	4,78
9-5	10,27	2,02	2,78	0,18	7,01	9,75	10,75	8,55	10,34
5-3	5,02	2,22	3,02	0,17	6,76	5,03	5,69	3,94	4,92
3-1	6,20	2,31	3,60	0,19	6,84	6,44	8,33	5,38	6,08
<1	11,15	5,47	5,12	0,37	10,05	27,70	21,42	18,97	17,11
22-0	100,00	2,20	2,67	0,21	6,94	100,00	100,00	100,00	100,00

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß durch Zerkleinerung des Erzes eine gewisse Anreicherungstendenz besonders an Pb und Zn der feinkörnigen Fraktionen zu bemerken ist, gewiß infolge der höheren Sprödigkeit des Bleiglanzes und der Blende.

Um die optimale Trennungsdichte festzustellen, wurden zuerst eine Reihe von Dichtebestimmungen in Schwertrüben ausgeführt. Die verwendeten Flüssigkeiten waren eutektische wässrige Lösungen von Quecksilberjodid und Kaliumjodid mit einem maximalen spezifischen Gewicht von 3,05 gr/cm³.

Für die Feststellung der Korngröße in der die Zerkleinerung des Erzes zu erfolgen hat, um die besten Trennungsergebnisse zu erhalten, wurden an drei Erzproben, die auf 28, 22 und 17 mm zerkleinert wurden, die Dichtebestimmungen ausgeführt.

Die kleinste Korndimension dieser drei Proben war 3 mm. Die Wahl dieser Dimension wurde durch die Tatsache bestimmt, daß man gewöhnlich in den industriellen Anlagen mit Schwertrübeverfahren kein Erz unter 3 mm verarbeitet; nur in Ausnahmefällen geht man bis auf 0,5 mm hinunter. Und zwar deshalb weil das Material unter 3 mm sich schwer verarbeiten läßt, einerseits wegen der kleinen Absetzgeschwindigkeiten, andererseits weil der zu feine Stoff schweben bleibt und dadurch die Eigenschaften der Schwertrübe beeinträchtigt.

Tabelle 3 enthält den Gehalt der nutzbaren Metalle und die prozentuelle Verteilung derselben in den Kornklassen deren Dichtebestimmungen ausgeführt wurden.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß die der Trennung unterworfenen Erzproben einen geringeren Gehalt an nutzbaren Metallen haben als diejenigen der ursprünglichen Probe; gleichzeitig bemerkt man eine Anreicherung derselben bei dem feinkörnigen Material (< 3 mm) jeder Kornklasse. Man bemerkt ebenfalls, daß je kleiner die Korngröße ist, auf die das Erz zerkleinert wird, umso größer fällt der prozentuelle Inhalt des Materials unter 3 mm aus. Man erreicht dadurch, daß im Falle des auf 17 mm zerkleinerten Erzes das Metallausbringen dieser Korngrößenklasse ergiebiger ausfällt als im Falle der Korngrößenklasse 17-3 mm, die der Dichtentrennung unterworfen wurde.

Tabelle 3

Erz zerkleinert auf:	Kornklasse mm	Gewichtsausbringen %	Metallgehalt %				Metallausbringen %			
			Pb	Zn	Cu	S	Pb	Zn	Cu	S
28 mm	28-3	87,50	1,85	2,18	0,20	6,93	73,75	69,50	67,20	84,90
	<3	12,50	4,63	6,71	0,68	8,41	26,25	30,50	32,80	15,10
	28-0	100,00	2,20	2,75	0,26	7,13	100,00	100,00	100,00	100,00
22 mm	22-3	82,65	1,72	2,42	0,17	6,49	65,00	71,40	67,20	77,00
	<3	17,35	4,36	4,60	0,39	9,31	35,00	28,60	32,80	23,00
	22-0	100,00	2,18	2,80	0,21	6,97	100,00	100,00	100,00	100,00
17 mm	17-3	72,50	1,25	1,58	0,14	5,22	40,00	40,00	41,60	55,10
	<3	27,50	4,97	6,27	0,52	11,30	60,00	60,00	58,40	44,90
	17-0	100,00	2,27	2,87	0,24	6,90	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Resultate der in den Schwertrüben bestimmten Dichten dieser drei Erzsor ten sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4

Kornklasse 28-3 mm

Dichtefraktion	Gewichtsausbringen teilweise %	Metallgehalt auf Kornklasse %				Metallausbringen auf Kornklasse %			
		Pb	Zn	Cu	S	Pb	Zn	Cu	S
> 3,05	25,13	3,47	5,01	0,32	10,35	47,70	57,75	38,55	37,65
3,05-2,9	16,42	1,76	1,61	0,31	8,12	15,45	12,10	25,25	19,25
2,9-2,8	23,08	1,67	1,53	0,17	7,10	20,40	16,15	19,42	23,55
2,8-2,75	12,05	1,25	0,98	0,11	6,18	8,10	5,40	6,33	10,75
2,75-2,7	11,00	0,87	0,88	0,09	3,17	5,00	4,45	4,74	5,05
2,7-2,65	8,12	0,58	0,76	0,10	2,16	2,50	2,83	2,88	2,55
< 2,65	4,20	0,39	0,69	0,09	1,96	0,85	1,32	1,83	1,20

Kornklasse 22-3 mm

> 3,05	28,64	4,65	6,15	0,45	13,42	77,20	72,75	74,14	59,75
3,05-2,9	8,14	1,14	1,42	0,26	4,62	6,67	4,80	12,10	5,70
2,9-2,8	21,57	0,85	1,67	0,06	5,41	10,68	14,90	7,43	18,00
2,8-2,75	15,77	0,35	0,58	0,07	3,92	3,10	3,75	6,33	9,40
2,75-2,7	10,83	0,27	0,57	—	2,55	1,70	2,55	—	4,10
2,7-2,65	8,90	0,12	0,22	—	1,65	0,65	0,80	—	2,25
< 2,65	0,15	—	0,18	—	0,85	—	0,45	—	0,80

Kornklasse 17-3 mm

> 3,05	18,80	4,86	5,00	0,42	12,52	73,10	59,40	55,10	45,00
3,05-2,9	9,54	0,91	1,70	0,15	6,50	6,92	10,20	10,00	11,85
2,9-2,8	17,70	0,77	1,61	0,14	5,60	10,85	16,40	17,40	19,00
2,8-2,75	15,35	0,37	0,61	0,11	3,30	4,75	6,00	11,80	9,67
2,75-2,7	17,35	0,25	0,50	0,03	3,10	3,45	5,45	3,65	10,35
2,7-2,65	9,43	0,10	0,20	0,02	1,18	0,75	1,20	1,27	2,15
< 2,65	11,83	0,02	0,18	0,01	0,88	0,18	1,35	0,78	1,98

Zwecks einer möglichst klaren Auslegung der Analysenresultate wurde auf Grund der in den Tabellen 3 und 4 enthaltenen Daten die vollständige Tabelle 5 aufgestellt, in der, wie ersichtlich, außer den Metallgehalten sowohl das Gewichts- und Metallausbringen des Sinkgutes (Konzentrat),

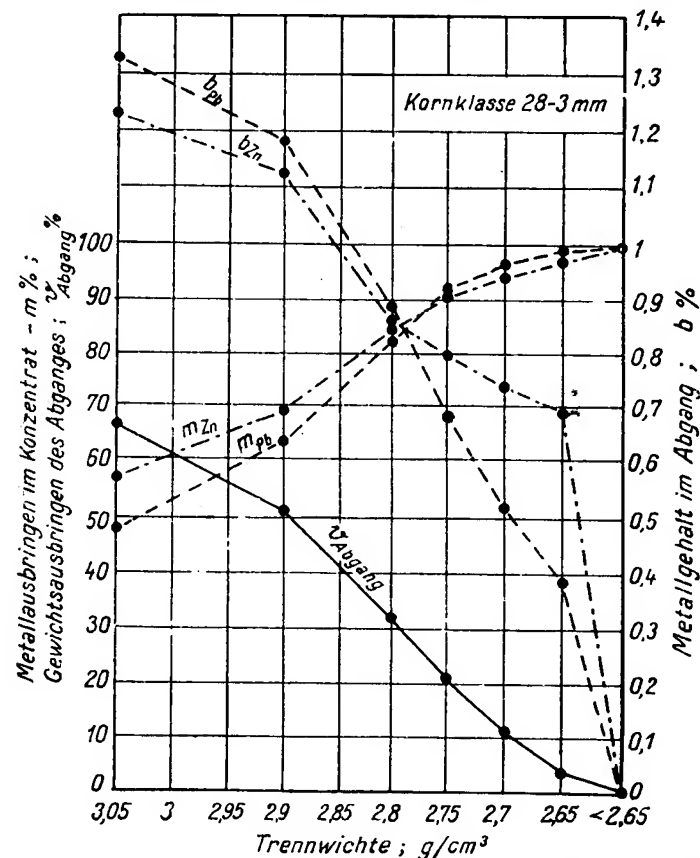


Abb. 3. — Die wichtigsten Kennziffern der Aufbereitung in Abhängigkeit von der Trennwichte der Kornklasse 28–3 mm.

als auch die Metallgehalte und entsprechenden Gewichtsausbringen des Schwimmgutes (Abgang) — beide kumulativ — erscheinen.

Um die für die Trennung geeignetste Dichte festzustellen sind wir von dem Grundgedanken ausgegangen, daß durch die Vorkonzentrierung der Zweck verfolgt wird, eine größtmögliche Menge eines möglichst mineralarmen Abganges zu erhalten, die bei dieser gröberen Dimension aus dem Kreislauf auszuschcheiden ist, wodurch das Metallausbringen im Konzentrat so nahe wie möglich an der höchst erreichbaren Grenze liegen soll.

In diesem Sinne haben wir bei unseren Betrachtungen folgende Kennwerte zu Grunde gelegt: Gewichtsausbringen und Metallgehalte des Schwimmgutes (Gangart) als auch das entsprechende Metallausbringen des Sinkgutes (Konzentrat).

Auf Grund dieser, der Tabelle 5 entnommenen Werte, haben wir die in den Abbildungen 3, 4 und 5 dargestellten Diagramme konstruiert. Zwecks

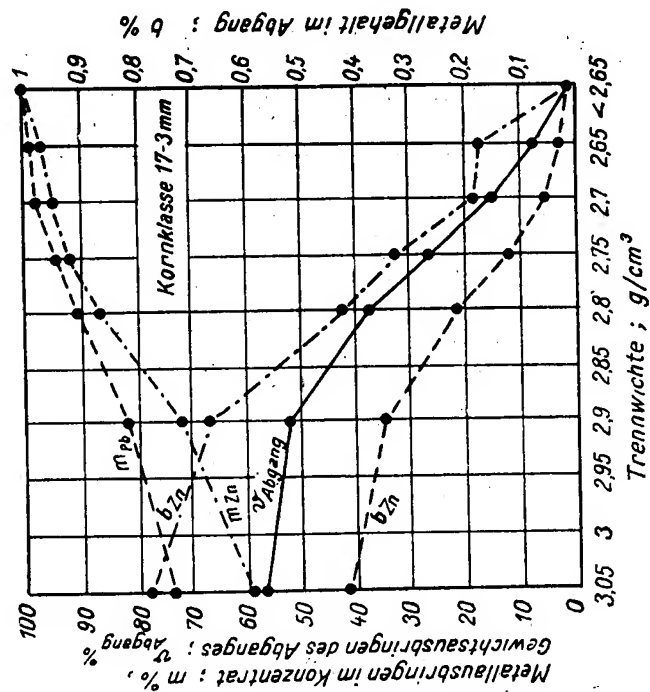


Abb. 5. — Die wichtigsten Kennziffern der Aufbereitung in Abhängigkeit von der Trennwichte der Kornklasse 17—3 mm.

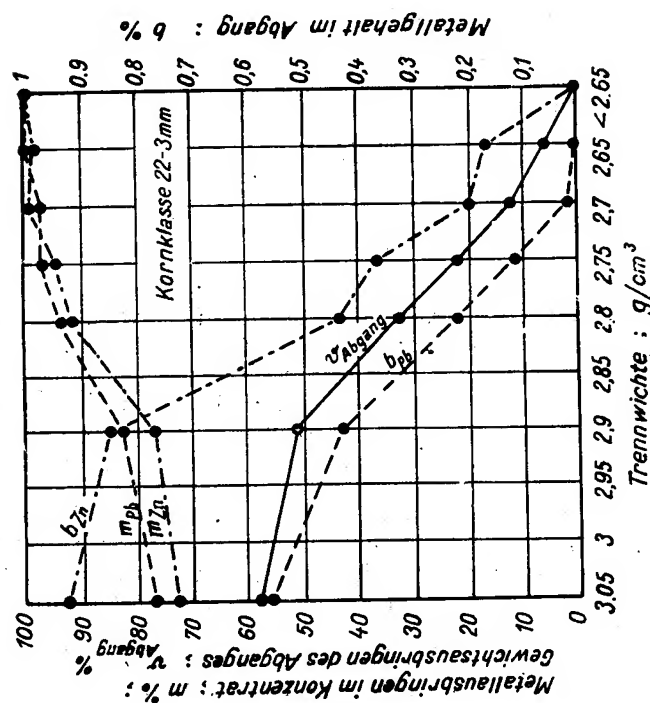


Abb. 4. — Die wichtigsten Kennziffern der Aufbereitung in Abhängigkeit von der Trennwichte der Kornklasse 22—3 mm.

Tabelle 5
Kornklasse 28-3 mm

Dichtefraktion	Sinkgut						Schwimmgut													
	Gewichtsausbringen kumul.		Metallgehalt kumul. %				Metallausbringen kumul. %								Gewichtsausbringen kumul. %		Metallgehalt kumul. %			
	% der Kornklasse	% des Roherzes	Pb	Zn	Cu	S	bezogen auf Kornklasse				bezogen auf Roherz				% der Kornklasse	% des Roherzes	Pb	Zn	Cu	S
							Pb	Zn	Cu	S	Pb	Zn	Cu	S						
> 3,05	25,13	22,00	3,47	5,01	0,32	10,35	47,20	57,80	40,00	37,60	34,70	40,00	27,00	32,00	74,87	65,50	1,32	1,23	0,171	5,30
3,05-2,9	41,55	36,45	2,79	3,67	0,32	9,47	63,00	69,90	66,10	56,80	46,10	48,75	44,85	48,30	58,45	51,05	1,19	1,12	0,129	5,11
2,9-2,8	64,63	56,45	2,39	2,91	0,27	8,64	83,80	85,90	86,30	80,30	61,35	59,60	58,50	68,25	35,37	31,05	0,87	0,86	0,100	3,03
2,8-2,75	76,68	67,00	2,21	2,60	0,24	8,29	91,50	91,10	92,80	91,40	67,30	63,30	62,00	77,70	23,32	20,50	0,68	0,80	0,094	2,60
2,75-2,7	87,68	76,80	2,10	2,38	0,22	7,61	96,90	95,60	97,80	96,10	73,30	66,80	65,00	82,10	12,32	10,70	0,51	0,73	0,094	2,09
2,7-2,65	95,80	83,75	1,94	2,26	0,21	7,16	99,60	98,90	99,80	98,75	73,90	68,80	67,80	84,00	4,20	3,75	0,39	0,69	0,090	1,96
< 2,65	100,00	87,50	1,85	2,18	0,20	6,93	100,00	100,00	100,00	100,00	73,91	69,55	67,80	85,20	—	—	—	—	—	—
Kornklasse 22-3 mm																				
> 3,05	28,64	23,65	4,65	6,15	0,45	13,42	77,10	72,80	74,15	59,40	50,4	52,10	50,80	45,7	71,36	59,00	0,550	0,93	0,063	3,68
3,05-2,9	36,78	30,40	3,93	5,10	0,40	11,50	84,00	77,50	86,30	65,10	54,55	55,20	57,80	50,1	63,22	52,25	0,440	0,86	0,038	3,56
2,9-2,8	58,35	48,20	2,78	3,82	0,28	9,35	94,40	92,00	93,80	83,30	61,30	65,80	64,30	64,5	41,65	34,45	0,230	0,44	0,026	2,61
2,8-2,75	74,12	61,50	2,26	3,12	0,23	8,10	97,80	95,90	100,00	93,00	63,60	68,60	67,15	71,5	25,88	21,15	0,154	0,37	—	1,83
2,75-2,7	84,95	70,00	2,10	2,82	0,20	7,41	98,10	98,90	100,00	95,90	64,50	70,30	67,15	74,7	15,05	12,65	0,070	0,20	—	1,32
2,7-2,65	93,85	77,30	1,84	2,57	0,18	6,87	100,00	99,80	100,00	99,20	65,15	71,00	67,15	75,3	6,15	5,35	—	0,18	—	0,85
< 2,65	100,00	82,65	1,72	2,42	0,17	6,49	100,00	100,00	100,00	100,00	65,15	71,45	67,15	76,6	—	—	—	—	—	—
Kornklasse 17-3 mm																				
> 3,05	18,80	13,65	4,86	5,00	0,42	12,52	73,10	59,20	55,15	44,80	29,20	23,70	23,8	24,70	81,20	58,85	0,410	0,79	0,079	3,53
3,05-2,9	28,34	20,50	3,61	3,97	0,33	10,50	81,70	70,85	65,20	56,65	32,60	28,30	28,2	31,20	71,66	52,00	0,350	0,67	0,070	3,16
2,9-2,8	46,04	33,95	2,46	2,96	0,25	8,60	90,80	87,10	82,75	75,80	35,80	36,10	35,4	42,10	53,96	38,55	0,210	0,41	0,046	2,34
2,8-2,75	61,39	44,55	1,94	2,37	0,22	7,27	95,60	93,00	94,50	85,30	38,20	36,80	40,75	47,10	38,61	27,95	0,143	0,33	0,021	1,95
2,75-2,7	78,74	57,10	1,58	1,96	0,18	6,39	98,90	97,80	98,00	96,75	40,00	39,00	42,80	53,00	21,26	15,40	0,055	0,19	0,013	1,02
2,7-2,65	88,17	64,00	1,41	1,77	0,16	5,80	99,60	98,80	99,40	98,00	40,00	39,50	42,80	53,70	11,83	8,50	0,020	0,18	0,009	0,88
< 2,65	100,00	72,50	1,25	1,58	0,14	5,22	100,00	100,00	100,00	100,00	40,00	39,80	42,80	55,00	—	—	—	—	—	—

Vereinfachung haben wir nur die entsprechenden Werte für Pb und Zn berücksichtigt, da das Capnic-Erz in der Hauptsache diese beiden Metalle enthält.

Wenn man die in der Tabelle 5 enthaltenen Werte und die Diagramme der Abbildung 3, 4 und 5 betrachtet, kann man folgende Schlußfolgerungen ziehen :

Eine vorteilhafte Dichtentrennung der Größenklasse 28—3 mm des auf 28 mm zerkleinerten Erzes ist bei keiner Dichte möglich, hauptsächlich wegen der Metallverluste im Abgang, die sogar im Falle einer Trennung auch bei der geringsten Dichte zu hoch sind.

Damit eine eventuelle Vorkonzentrierung wirtschaftlich ausfällt, ist es im allgemeinen notwendig, daß durch diese Operation wenigstens 25—30 % des gesamten verarbeiteten Erzes als Abgang ausgeschieden werden. In vorliegendem Falle entsprechen jedoch diesem Ausbringen an Schwimmgut einerseits hohe Metallverluste im Abgang (0,87 % Pb, 0,86 % Zn), andererseits ist das Metallausbringen im Konzentrat (bezogen auf die zur Trennung verwendete Kornklasse) ziemlich niedrig (83,8 % für Pb ; und 86,3 % für Zn).

Was die Dichtentrennung der Kornklassen 22—3 und 17—3 mm aus dem auf 22 bzw. 17 mm zerkleinerten Erz anbetrifft, ersieht man, daß dieselbe für beide Fälle bei der Dichte von 2,8 unter vorteilhaften Bedingungen möglich ist.

So erhält man zum Beispiel durch Trennung der Kornklasse 22—3 mm bei dieser Dichte 34,45 % des Gesamterzes als Schwimmgut (Abgang), das noch 0,23 % Pb und 0,44 % Zn enthält ; dabei beträgt das Metallausbringen des entsprechenden Sinkgutes (Konzentrat) 94,4 % für Pb und 92 % für Zn (bezogen auf die der Trennung unterworfenen Kornklasse).

Durch Trennung der Kornklasse 17—3 mm bei der Dichte von 2,8 erhält man ebenfalls 38,55 % Schwimmgut (Abgang), bezogen auf das Gesamterz ; dieser Abgang enthält noch 0,21 % Pb und 0,41 % Zn ; dabei beträgt das Metallausbringen des entsprechenden Sinkgutes (Konzentrat) 90,8 % für Pb und 87,10 % für Zn (bezogen auf die der Trennung unterworfenen Kornklasse).

Man bemerkt, daß im letzteren Falle das Metallausbringen des Konzentrates etwas geringer als im vorherigen (Kornklasse 22—3 mm) ausgefallen ist, dagegen ist die ausgeschiedene Gangartmenge merklich größer. Die Metallverluste sind jedoch in beiden Fällen von der gleichen Größenordnung.

Schließlich ist noch zu bemerken, daß die Metallverluste des Abganges, die bei der Trennung der Kornklassen 22—3 und 17—3 mm von der Dichte 2,8 stattfinden, denjenigen des gegenwärtig aus der Allflotation des Erzes erhaltenen Abganges äußerst nahe kommen (0,15—0,2 % Pb und 0,45 bis 0,6 % Zn, wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist).

Die obigen Ergebnisse lassen die Möglichkeit der vorteilhaften Ausscheidung einer ziemlich großen Menge der im Erz enthaltenen Gangart unter günstigen Bedingungen erkennen. Um die auf dieser Grundlage erreichbaren Resultate zu ermitteln, unter Arbeitsbedingungen die sich den praktischen Bedingungen der Industriebetriebe so weit als möglich

nähern, haben wir Trennungsversuche in einer Schwertrübe von der Dichte 2,8 sowohl mit der Kornklasse 22—3 mm des auf 22 mm zerkleinerten Erzes als auch mit der Kornklasse 17—3 mm des auf 17 mm zerkleinerten Erzes ausgeführt. Die hierbei verwendete schwere Trübe wurde mit Capnic-Bleiglanzkonzentrat als Schwerstoff unter Bedingungen hergestellt, die im voraus als für diesen Zweck am geeignetsten befunden wurden.

Die Versuche wurden in einem Blechkegel von 2,5 l Fassungsraum vorgenommen, der mit einem von Hand betätigten Rührwerk versehen war. Die Resultate die bei der Dichtentrennung der Kornklasse 22—3 mm in Bleiglanztrübe vom spezifischen Gewicht 2,8 gr/cm³ erhalten werden sind in Tabelle 6 angegeben.

Auf Grund dieser Resultate und der in Tabelle 3 angegebenen Daten ist Tabelle 7 und das in Abbildung 6 dargestellte Schema aufgestellt, um ein vollständigeres Bild von den Möglichkeiten dieses Verfahrens zu gewinnen.

Desgleichen wurden die bei der Dichtentrennung der Kornklasse 17—3 mm, in einer Bleiglanztrübe vom spezifischen Gewicht 2,8 gr/cm³, erhaltenen Resultate in Tabelle 8 angegeben, und auf Grund dieser Tabelle, sowie der in Tabelle 3 enthaltenen Daten, die Tabelle 9 und das in Abbildung 7 dargestellte Schema zusammengestellt.

Bei Betrachtung dieser zwei letztgenannten Schemata lassen sich nächststehende Schlußfolgerungen ziehen:

Die Trennungsversuche mit den Kornklassen 22—3 und 17—3 mm des auf 22 bzw. 17 mm zerkleinerten Erzes, in einer Bleiglanztrübe vom spezifischen Gewicht 2,8 gr/cm³, lassen in beiden Fällen die Möglichkeit einer vorteilhaften Vorkonzentrierung des Erzes erkennen. Im Falle der Dichtentrennung der Kornklasse 22—3 mm wird eine Menge von 33,05 % des Roherzes als Abgang aus dem Kreislauf ausgeschieden; der Abgang enthält noch 0,22 % Pb und 0,47 % Zn, was einen Verlust von 3 % für Pb und 5,2 % für Zn bedeutet.

Bei der Trennung der Kornklasse 17—3 mm werden aus dem Kreislauf 36,25 % des Roherzes, als Abgang entfernt; der Abgang enthält noch 0,22 % Pb und 0,46 % Zn, was einen Verlust von 3,25 % für Pb und 5 % für Zn bedeutet. Es ist zu bemerken, daß die Resultate beider Fälle sowohl hinsichtlich der Metallverluste im Abgang als auch des Metallausbringens des Sinkgutes einander sehr nahe kommen, allerdings mit dem Unterschied, daß bei der Trennung der Kornklasse 17—3 mm die ausgeschiedene Abgangsmenge um 3,20 % größer als im Falle der Kornklasse 22—3 mm ist.

Zusammenfassend kann man also behaupten, daß durch die Dichtentrennung der Kornklasse > 3 mm des zwischen 17 und 22 mm zerkleinerten Erzes in Bleiglanztrübe vom spezifischen Gewicht 2,8 gr/cm³, 33—36 % des Roherzes als Abgang aus dem Kreislauf ausgeschieden werden, wobei die Metallverluste ungefähr 3 % für Pb und cca 5 % für Zn betragen.

Das in der Wichtentrennung erzielte Vorkonzentrat soll durch Flotation zusammen mit dem Material < 3 mm weiter aufbereitet werden. Wir haben es deswegen für notwendig erachtet, mit diesem angereicherten Produkt einige informative Flotationsversuche anzustellen, wobei wir nur die Möglichkeit im Auge hatten, mindestens die Resultate zu erzielen,

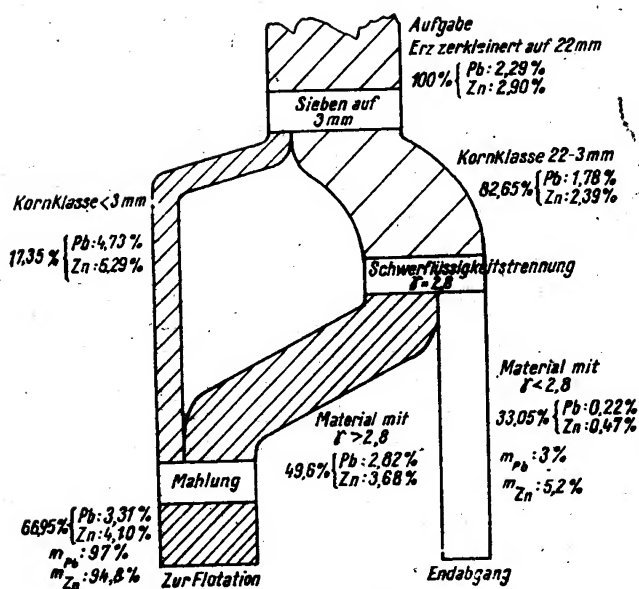


Abb. 6. — Trennung der Kornklasse 22—3 mm in Bleiglanztrübe vom spezifischen Gewicht 2,8 g cm³. Quantitatives Aufbereitungsschema.

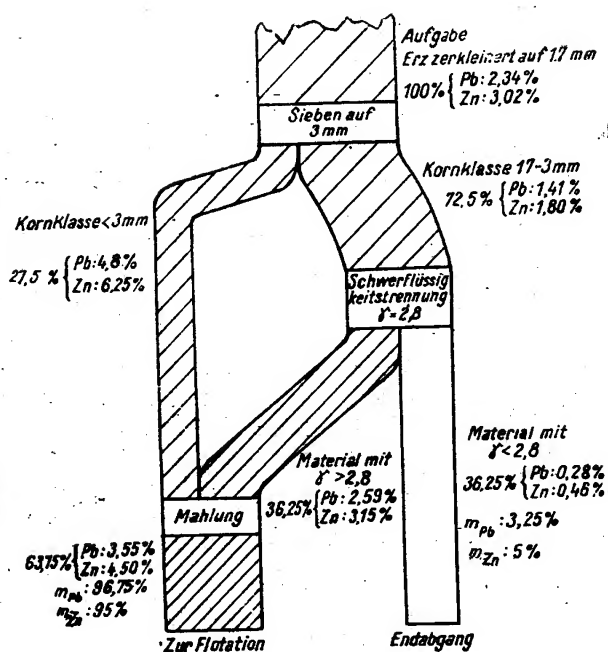


Abb. 7. — Trennung der Kornklasse 17—3 mm in Bleiglanztrübe vom spezifischen Gewicht 2,8 g cm³. Quantitatives Aufbereitungsschema.

Tabelle 6

Dichtentrennung der Kornklasse 22-3 mm in Bleiglanzröhe vom spez. Gewicht 2,8 gr/cm³

Material	Gewicht- ausbringen %	Metallgehalt %				Metallausbringen %			
		Pb	Zn	Cu	S	Pb	Zn	Cu	S
Kornklasse 22-3 mm	100,00	1,78	2,39	0,196	6,34	100,00	100,00	100,00	100,00
Sinkt bei $\gamma = 2,8$	60,00	2,82	3,68	0,300	8,35	96,00	92,50	92,00	78,65
Schwimmt bei $\gamma = 2,8$	40,00	0,22	0,47	0,040	3,35	4,00	7,50	8,00	21,35

Tabelle 7

Material	Gewichtausbrin- gen %		Metallgehalt %				Metallausbringen %							
	bezogen auf behandelte Kornklasse	bezo- gen auf Gesamt- erz	Pb	Zn	Cu	S	bezogen auf behandelte Kornklasse				bezogen auf Gesamterz			
							Pb	Zn	Cu	S	Pb	Zn	Cu	S
Roherz		100,00	2,29	2,90	0,217	6,95					100,00	100,00	100,00	100,00
Kornklasse 22-3 mm (Aufgabe)	1 0,00	82,65	1,78	2,39	0,190	6,34	100,00	100,00	100,00	100,00	64,10	68,20	72,00	75,25
Sinkt bei $\gamma = 2,8$	60,00	49,60	2,82	3,68	0,300	8,35	96,00	92,50	92,00	78,65	61,10	63,00	67,60	59,75
Schwimmt bei $\gamma = 2,8$	40,00	33,05	0,22	0,47	0,040	3,35	4,00	7,5	8,00	21,35	3,00	5,20	4,40	15,50
Kornklasse <3 mm		17,35	4,35	5,29	0,350	9,80					35,90	31,80	28,00	24,75
Kornklasse <3 mm + das bei $\gamma = 2,8$ gesunkene Trenngut der Korn- klasse 22-3 mm		66,95	3,31	4,10	0,310	8,74					97,00	94,80	95,60	84,50
Abgang		33,05	0,22	0,47	0,040	3,35					3,00	5,20	4,40	15,50

Tabelle 8

Dichtentrennung der Kornklasse 17-3 mm in Bleiglanzröhe vom spez. Gewicht 2,8 gr/cm³

Material	Gewicht- ausbringen %	Metallgehalt %				Metallausbringen %			
		Pb	Zn	Cu	S	Pb	Zn	Cu	S
Kornklasse 17-3 mm	100,00	1,41	1,80	0,17	6,10	100,00	100,00	100,00	100,00
Sinkt bei $\gamma = 2,8$	50,00	2,59	3,15	0,31	9,10	92,20	87,35	88,75	75,40
Schwimmt bei $\gamma = 2,8$	50,00	0,22	0,46	0,04	3,00	7,80	12,65	11,25	24,60

Tabelle 9

Material	Gewichtausbrin- gen %		Metallgehalt %				Metallausbringen %							
	bezogen auf behandelte Kornklasse	bezo- gen auf Gesamt- erz	Pb	Zn	Cu	S	bezogen auf behandelte Kornklasse				bezogen auf Gesamterz			
							Pb	Zn	Cu	S	Pb	Zn	Cu	S
Roherz		100,00	2,34	3,02	0,25	7,20								
Kornklasse 17-3 mm (Aufgabe)	100,00	72,50	1,41	1,80	0,17	6,10	100,00	100,00	100,00	100,00	43,60	43,50	49,40	61,50
Sinkt bei $\gamma = 2,8$	50,00	36,25	2,59	3,15	0,31	9,10	92,20	87,35	88,75	75,40	40,35	38,50	43,50	46,75
Schwimmt bei $\gamma = 2,8$	50,00	36,25	0,22	0,46	0,04	3,00	7,80	12,65	11,25	24,60	3,25	5,00	5,90	14,75
Kornklasse < 3 mm		27,50	4,80	6,25	0,46	10,35					56,40	56,50	50,60	38,50
Kornklasse < 3 mm + das bei $\gamma = 2,8$ gesunkene Trenngut der Korn- klasse 17-3 mm		63,75	3,55	4,50	0,37	9,65					96,75	95,00	94,10	85,25
Abgang		36,25	0,22	0,46	0,04	3,00					3,25	5,00	5,90	14,75

besonders hinsichtlich der Metallverluste im Abgang, die durch Allflotation des Roherzes in den Aufbereitungswerken gegenwärtig erreicht werden.

In diesem Sinne haben wir einen Versuch selektiver Flotation mit anschließender Nachflotation der Bleiglanz- und Blendekonzentrate ausgeführt; das Material bestand aus einer in den entsprechenden Verhältnissen hergestellten Mischung des bei der Dichtentrennung der Kornklasse 17—3 mm erzielten Trenngutes vom spezifischen Gewicht über 2,8 gr/cm³ und des Trenngutes < 3 mm des auf 17 mm zerkleinerten Erzes.

Dabei wurde erstrebt, diesen Versuch unter Arbeitsbedingungen auszuführen, die hinsichtlich des Mahlens und der Verdünnung den gegenwärtig bei der Flotation der Roherze in den Industriebetrieben vorherrschenden Bedingungen so ähnlich als möglich sind.

Da der Gehalt des Versuchserzes an Nutzmanmetallen größer war als der der gegenwärtig in den Aufbereitungswerken verarbeiteten Erze, haben wir, was den Reagenzienverbrauch betrifft, nach Möglichkeit die gleichen Reagenzien verwendet, den Verbrauchssatz jedoch um 20 % gegenüber dem im Betrieb üblichen Werte erhöht.

Dieser Versuch wurde unter den nachstehenden Arbeitsbedingungen durchgeführt:

Mahlen : 48 Maschen/Zoll

Verdünnungsverhältnis (fest : flüssig) 1 : 3

Reagenzienverbrauch

Flotation	Reagenzien	Verbrauch g/to	Dauer des Umrührens + Flotation + Nachflotation
des Bleiglanzes	Kalk Na ₂ SiO ₃ NaCN ZnSO ₄ Natrium Äthylxanthat Phosokresol	2 500 500 90 360 42 120	20'
der Blende	Kalk CuSO ₄ Natrium Äthylxanthat Phosokresol	500 1 250 80 60	28'
der Pyritis	H ₂ SO ₄ Natrium Äthylxanthat Flotanol	3 750 185 45	17'

Die bei diesem Versuch erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 10 angeführt.

Man bemerkt, daß sowohl bezüglich der Qualität als auch bezüglich des Metallausbringens der Konzentrate und der Metallverluste in der Gangart, die Ergebnisse unbefriedigend sind.

Im Anschluß daran haben wir mit dem gleichen Material einen neuen Versuch selektiver Flotation mit darauffolgender Nachflotation der Blei-

Tabelle 10

Material	Gewicht- ausbrin- gen %	Metallgehalt %				Metallausbringen %			
		Pb	Zn	Cu	S	Pb	Zn	Cu	S
Aufgabe	100,00	5,54	4,68	0,41	10,80	100,00	100,00	100,00	100,00
Bleikonzentrat	6,35	45,75	7,80	4,75	16,00	81,50	10,60	75,10	9,40
Zinkkonzentrat	5,97	2,25	41,00	0,85	26,20	3,78	52,25	12,25	14,45
Pyritkonzentrat	12,30	1,50	7,50	0,31	37,00	5,22	19,75	9,25	39,75
Abgang	75,38	0,44	1,08	0,03	5,20	9,50	17,40	5,40	36,40

glanz- und Zinkblendekonzentrate ausgeführt, wobei die gleichen Arbeitsbedingungen wie beim vorhergehenden Versuch bestanden, mit Ausnahme des Mahlens, das bei einer Maschenzahl von 75 statt 48 Maschen/Zoll vorgenommen wurde.

Die bei diesem Versuch erhaltenen Resultate wurden in Tabelle 11 zusammengestellt.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß durch selektive Flotation eines angereicherten Gutes folgendes erzielt werden kann:

— Ein Bleiglanzkonzentrat mit 51% Pb und 6,25% Cu, das noch 4,02% Zn enthält, wobei das Bleiausbringen 88,30% beträgt.

— Ein Zinkblendekonzentrat mit 50,85% Zn, das noch 1,90% Pb und 0,3% Cu enthält, wobei das Zinkausbringen 72,60% beträgt.

— Ein Pyritkonzentrat mit 45% S, das noch 1,20% Pb; 3,95% Zn und 3% Cu enthält, wobei das Schwefelausbringen 48 % beträgt. Der Abgang enthält noch 0,22% Pb, 0,57% Zn, 0,03% Cu und 4,12% S.

Wenn man diese Resultate mit jenen vergleicht, die man gegenwärtig im Großbetrieb durch die Allflotation des Roherzes erzielt (Tabelle 1), kann man behaupten, daß sie im allgemeinen einander sehr nahe kommen, wobei eine gewisse Überlegenheit des Metallausbringens der durch Flotation der Vorkonzentrate erhaltenen Konzentrate festzustellen ist.

Tabel

Material	Gewichtausbringen %		Metallgehalt %			
	bezogen auf flotiertes Erz	bezogen auf Gesamterz	Pb	Zn	Cu	S
Roherz		100,00	2,32	2,89	0,30	8,49
Flotationserz	100,00	63,75	3,53	4,26	0,45	11,65
Bleikonzentrat	6,10	3,89	51,00	4,02	6,25	21,50
Zinkkonzentrat	6,08	3,86	1,90	50,85	0,30	30,72
Pyritkonzentrat	12,50	7,95	1,20	3,95	0,30	45,01
Flotationsabgang	75,20	48,05	0,22	0,57	0,03	4,12
Vorkonzentrationsabgang		36,25	0,22	0,46	0,04	3,00
Gesamtabgang		84,30	0,22	0,53	0,034	3,64

Tabelle 11

Material	Gewicht- ausbrin- gen %	Metallgehalt %				Metallausbringen %			
		Pb	Zn	Cu	S	Pb	Zn	Cu	S
Aufgabe	100,00	3,53	4,26	0,45	11,65	100,00	100,00	100,00	100,00
Bleikonzentrat	6,10	51,00	4,02	6,25	21,50	88,30	5,60	82,90	11,10
Zinkkonzentrat	6,08	1,90	50,85	0,30	30,72	3,10	72,60	3,95	14,60
Pyritkonzentrat	12,50	1,20	3,95	0,30	45,00	4,10	11,50	8,10	48,00
Abgang	75,20	0,22	0,57	0,03	4,12	4,50	10,30	4,95	26,30

Es sei nochmals erwähnt, daß durch die Flotationsversuche vor allem die Möglichkeit verfolgt wurde, Resultate zu erzielen, die insbesondere hinsichtlich der Metallverluste im Abgang jenen gleichkommen, die man durch Allflotation des Erzes im Großbetrieb erreicht. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß man durch systematische Flotationsversuche den Weg zur Erzielung besserer Resultate finden kann.

Um eine möglichst klare Übersicht über die Endergebnisse zu haben, die man durch Anwendung eines Verbundaufbereitungsverfahrens — das heißt Trennung im Schwerflüssigkeitsverfahren und Flotation — erzielen kann, haben wir auf Grund der in den Tabellen 9 und 11 enthaltenen Daten die Tabelle 12 zusammengestellt.

Aus Tabelle 12 ersieht man, daß die Endresultate, die man einerseits durch die allselektive Flotation des Roherzes, andererseits durch das Verbundverfahren erzielt, einander sehr ähnlich sind. Zu dem bietet — wie ein Vergleich der Schemata laut Abbildung 8 ohne weiteres ergibt — die Anwendung des Verbundverfahrens eine Reihe von wesentlichen, besonders wirtschaftlichen Vorteilen.

So werden z.B. im Rahmen der Verbundaufbereitung nur ungefähr 64 % des Roherzes dem Mahl- und Flotationsprozeß unterworfen, was vor allem für die eigentlichen Mahl- und Konzentrierungskosten eine Ersparnis bedeutet, die zwischen 25 und 36 % schwankt und eine bedeutende Vermin-

le 12.

Metallausbringen %							
bezogen auf flotiertes Erz				bezogen auf Gesamterz			
Pb	Zn	Cu	S	Pb	Zn	Cu	S
100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
88,30	5,60	82,90	11,10	97,00	94,40	95,00	87,50
3,10	72,60	3,95	14,60	85,50	5,45	78,60	9,67
4,10	11,50	8,10	48,00	3,10	68,80	3,80	13,73
4,50	10,30	4,95	26,30	4,05	10,60	7,85	41,35
				4,35	8,55	4,75	22,75
				3,00	5,60	5,00	12,50
				7,35	15,15	9,75	35,20

108

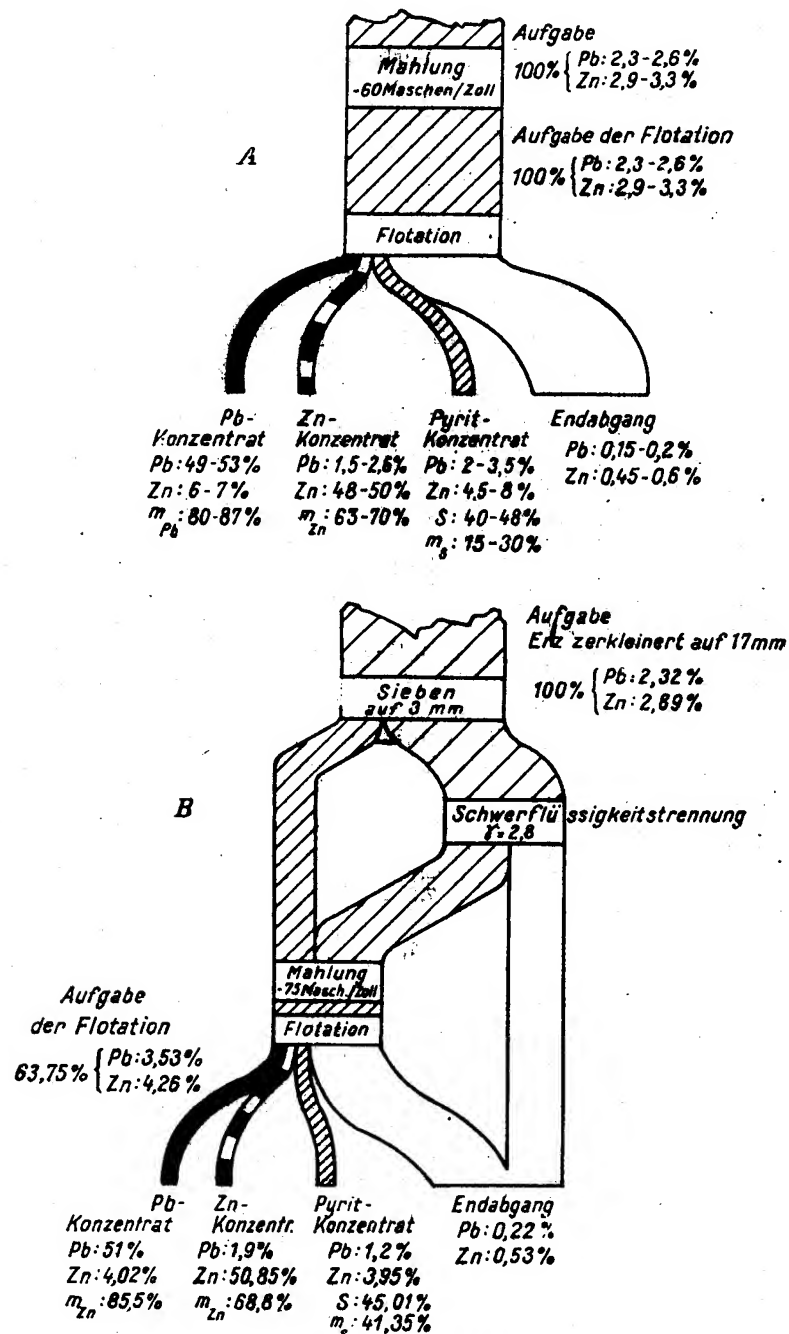


Abb. 8. — A. Die selektive Allflotation des Roherzes. Quantitatives Schaubild. — B. Verbundaufbereitung: Sink- und Schwimmverfahren + Flotation. Quantitatives Schema.

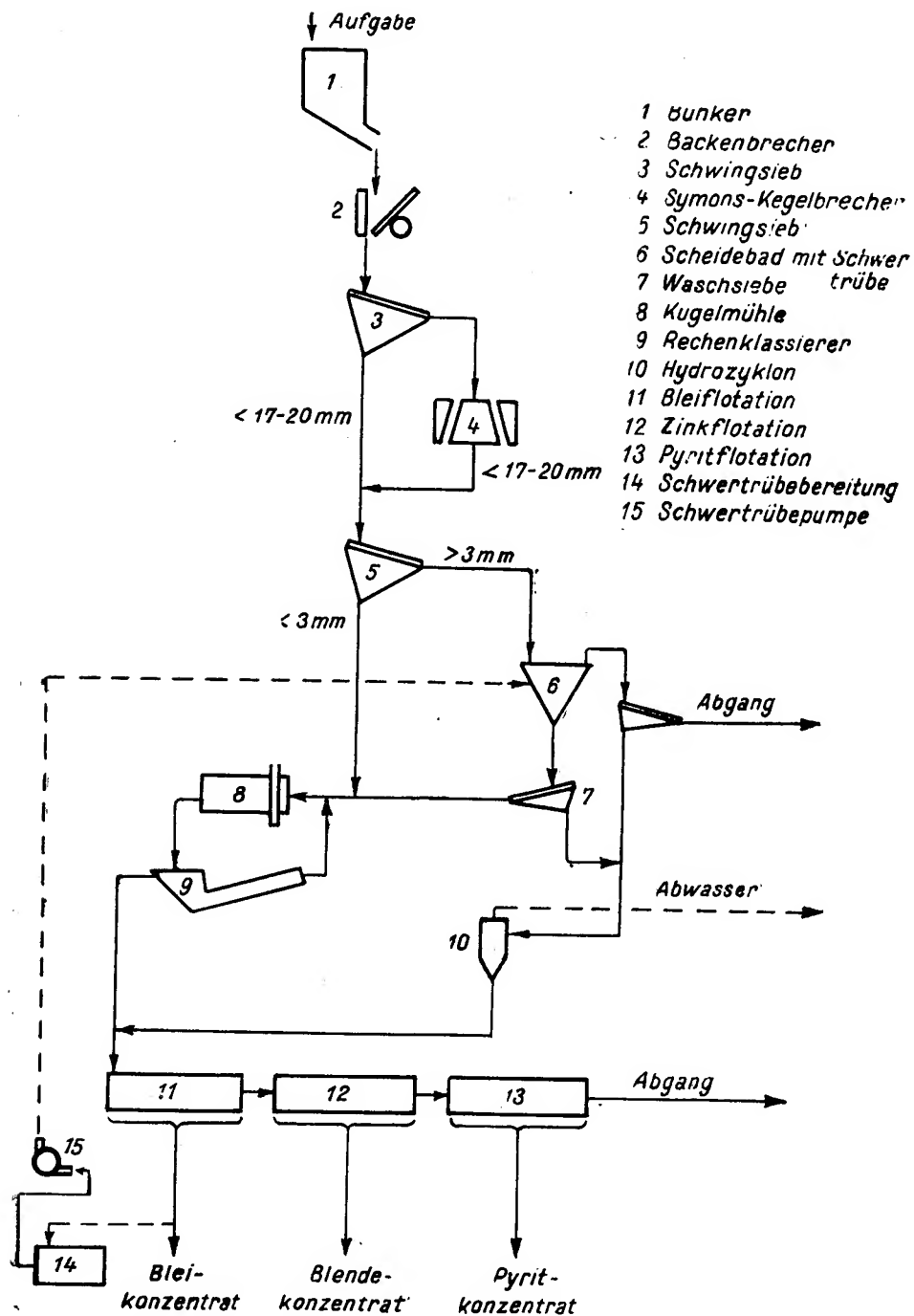


Abb. 9. — Schaubild des Sink- und Schwimmverfahrens zur Vorkonzentrierung eines komplexen Sulfiderzes.

derung der Aufbereitungskosten zur Folge hat. Durch Anwendung dieser Aufbereitungsmethode wird es außerdem möglich werden :

- die Leistung der Flotationsanlage zu vergrößern ;
- eine bestimmte grobe Abgangsmenge zu erhalten, die als Auffüllmaterial in der Grube oder als Pflasterstein verwendet werden kann ;
- die mineralärmeren Teile der Lagerstätte zu verarbeiten.

Auf Grund der erhaltenen Resultate zeigen wir in Abbildung 9 schematisch die Anwendungsmöglichkeit des Sink- und Schwimmverfahrens zur Vorkonzentrierung eines komplexen Sulfiderzes. Das Problem der Herstellung, des Transportes und wie aus der Abbildung ersichtlich, der Rückgewinnung des Schwerstoffes für die Erzielung der schweren Trübe, kann in der Weise am günstigsten gelöst werden, daß man zur Herstellung der Schwerflüssigkeit eben jenes Bleiglanzkonzentrat verwendet, das man in der bezüglichen Flotationsanlage erhält.

Vor Anwendung dieser Arbeitsmethode im Industriebetrieb erachten wir es als notwendig, zwecks Überprüfung der im Laboratorium erhaltenen Resultate und zur Feststellung der Metallbilanz der Sink- und Schwimm-anlage, entsprechende Versuche in einer Versuchsanlage auszuführen.

D. SCHLUSSFOLGERUNGEN

Sowohl die mineralogische Untersuchung der Komplexsulfiderze aus Capnic, als auch eine Reihe von Dichtebestimmungen an Proben dieses auf verschiedene Dimensionen zerkleinerten Erzes, haben uns die Möglichkeit versichert vor dem Mahl- und eigentlichen Konzentrierprozeß eine Vorkonzentrierung des Erzes mittels des Sink- und Schwimmverfahrens durchzuführen.

Die im Laboratorium ausgeführten Versuche verfolgten einerseits die Herstellungsmöglichkeiten einer geeigneten Schwerflüssigkeit zu bestimmen, andererseits diejenigen Resultate zu ermitteln, die durch Aufbereitung des Capnic-Erzes in derartigen Schwerflüssigkeiten (unter den für die Dichtebestimmungen erforderlichen Bedingungen) erreichbar sind.

Als den für die Herstellung der schweren Trübe bestgeeigneten Schwerstoff haben wir das Bleiglanzkonzentrat angesehen, das in der Flotationsanlage in Capnic erhalten wird ; dadurch wird sowohl das Problem der Gewinnung und des Transportes, als auch zum großen Teil das der Wiedergewinnung des Schwerstoffes gelöst.

Die Versuche haben ergeben, daß die bestgeeignete Trübe mit Capnic-Bleiglanzkonzentrat von der Siebanalyse $79 \% < 40 \mu$ als Schwerstoff, erzielt werden kann.

Nachdem die Dichtebestimmungen gezeigt haben, daß die optimale Trennung des Materials $> 3 \text{ mm}$ aus dem zwischen 17 und 22 mm zerkleinerten Erz mit einem spezifischen Gewicht von $2,8 \text{ gr/cm}^3$ zu erreichen ist, wurden Trennungsversuche in Bleiglanztrübe vom spezifischen Gewicht $2,8 \text{ gr/cm}^3$ mit der Kornklasse $> 3 \text{ mm}$ des auf 22 bzw. 17 mm zerkleinerten Erzes ausgeführt.

Die Versuche haben gezeigt, daß bei Anwendung dieser Aufbereitungsmethode die aus dem Kreislauf ausgeschiedene Abgangsmenge 33—36% des Roherzes, und die hierbei auftretenden Metallverluste cca 3 % für Pb und cca 5 % für Zn betragen.

Um ein möglichst klares Bild über die Ergebnisse zu erhalten, die man durch Verbindung des Schwertrübeverfahrens mit der Flotation erzielen kann, wurden einige informative Flotationsversuche mit einem proportionalen Gemisch aus dem bei der Dichtentrennung der Kornklasse 17—3 mm erhaltenen Trenngut vom spezifischen Gewicht $< 2,8 \text{ gr/cm}^3$ und dem Material $< 3 \text{ mm}$ des auf 17 mm zerkleinerten Erzes durchgeführt.

Die besten Ergebnisse wurden unter den nachstehenden Arbeitsbedingungen erreicht :

Mahlen : 75 Maschen/7oll

Verdünnungsverhältnis (fest : flüssig) 1 : 3

Der Reagenzienverbrauch wurde dem Werte im Großbetrieb gegenüber um 20% erhöht, da das Versuchsmaterial an nutzbaren Metallen reichhaltiger war als jenes, das im Großbetrieb verarbeitet wird.

Die Endresultate, die man einerseits durch die selektive Allflotation des Roherzes, andererseits durch die Anwendung der Verbundaufbereitung erzielt, sind, wie aus den Tabellen 1 und 12 zu ersehen ist, einander ähnlich. Die Anwendung des Verbundverfahrens bietet überdies eine Reihe von Vorteilen. Besonders hervorzuheben ist der Umstand, daß im Rahmen dieser Methode nur 64% des Roherzes dem Mahl- und Flotationsprozeß unterworfen werden, was für die Endbilanz eine wesentliche Herabsetzung der Aufbereitungskosten bedeutet.

LITERATUR

1. ERICKSON S. E., *How to simplify testing for sinkfloat separation*, Eng. and Mining Journal, 1951, 6.
2. EVESON G. F., *Properties of suspensions used in coal cleaning processes*, Journal of the Institute of fuel, 1953, XXVI, 152.
3. GAUDIN A. M., *Principles of mineral dressing*, Mc Graw Book Comp. Inc., New York-London, 1939.
4. GRÜNDER W., *Erzaufbereitungsanlagen in Westdeutschland*, Springer-Verlag, Berlin, 1955.
5. KIRCHBERG H., *Aufbereitung bergbaulicher Rohstoffe*, Band I, Wilhelm Gronau-Verlag Jena, 1953.
6. МАРГОЛИН И. З., *Обогащение руд в тяжелых суспензиях*, Металлургиздат, Москва, 1946.
7. RICE H. R., *Heavy media separation*, Canadian Mining Journal, March 1950.
8. TAGGART A. F., *Handbook of mineral dressing*, John Wiley and Sons Inc., New York, 1948.
9. * * * *Extraction et préparation des minerais pauvres en Europe*, Publié par l'O.E.C.E., Paris, 1955.
10. * * * *Préparation des minerais non ferreux aux Etats-Unis*, Publié par l'O.E.C.E., Paris, 1953.

LES SPECTRES DE TEMPÉRATURE ET LEURS UTILISATIONS*

UN NOUVEAU MOYEN POUR L'ÉTUDE DE LA MATIÈRE
EXEMPLES D'APPLICATION PRATIQUE, DANS LE CAS DU FER
ET DE QUELQUES ACIERS

PAR

MARIA BOLGIU

L'analyse thermique différentielle des matériaux métalliques, telle qu'elle est appliquée à l'heure actuelle, est généralement pratiquée à des températures ne dépassant pas 1 000° C, c'est-à-dire dans un domaine de température où l'on peut considérer que les alliages utilisés comme étalons — « Pyros », « Baros » ou « Chronin » — ne subissent pas des transformations du premier ordre à l'état solide.

Dans le cas des températures plus hautes, il est nécessaire de disposer d'étalons, qui soient non transformables, même au-dessus de 1 000° C, et dont la préparation et la vérification de l'absence de toute transformation posent des problèmes très délicats. L'analyse thermique différentielle aux températures élevées présente en outre toutes les difficultés résultant d'une oxydation intense des échantillons.

Pour obvier aux difficultés de ce genre, l'auteur du présent mémoire s'est proposé de pratiquer des analyses thermiques différentielles dans le vide et d'utiliser, comme étalon, l'une des soudures du thermocouple différentiel, à savoir celle qui se trouve au voisinage immédiat de l'échantillon, et toujours dans le vide.

Cette technique expérimentale est, par conséquent, entièrement différente de l'analyse thermique différentielle usuelle, autant du point de vue théorique, qu'en ce qui concerne la forme des courbes qui en résultent.

En effet, l'étalon utilisé dans la méthode courante d'analyse thermique différentielle doit, non seulement ne pas subir des transformations à l'état solide, dans l'intervalle de température où il est utilisé, mais il doit de plus

* Communication présentée le 27 juin 1957, à la session scientifique de l'Institut Polytechnique de Bucarest.

avoir une chaleur spécifique et des dimensions voisines de celles de l'échantillon soumis à l'étude. Ces conditions sont nécessaires vu que la presque totalité des différences de température entre l'échantillon et l'étalon doivent être dues uniquement à des transformations du premier ordre subies par l'échantillon, et que rien qu'une bien faible proportion de ces différences peuvent être attribuées à des transformations du deuxième ordre, qui auraient éventuellement lieu dans l'échantillon.

Dans la méthode préconisée par l'auteur, les soudures du thermocouple différentiel ont des masses très réduites. L'une de ces soudures est placée

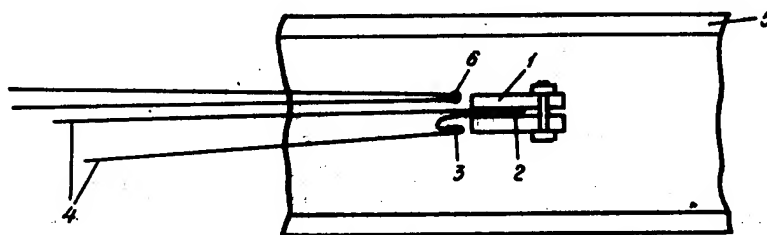


Fig. 1. — Schéma du montage pour l'enregistrement des spectres de température.

1. — Echantillon; 2. — soudure du thermocouple différentiel dans l'échantillon; 3. — soudure du thermocouple différentiel, dans le vide; 4. — fils reliant le thermocouple différentiel au galvanomètre du dispositif enregistreur; 5. — tube où l'on fait le vide et qui est placé dans le four; 6. — soudure du thermocouple servant à régler la vitesse du chauffage.

dans le vide et l'autre se trouve dans l'échantillon (fig. 1). Dans ces conditions, la différence de température entre la soudure dans l'échantillon et celle qui se trouve dans le vide, dans le voisinage immédiat de celui-ci — et qui est chauffée par radiation, — est déterminée par les variations de l'énergie interne, dues aux transformations du premier ordre, ainsi que par les variations de la chaleur spécifique à chaque instant et surtout lors des transformations du deuxième ordre. Les soudures du thermocouple différentiel ayant des chaleurs spécifiques et des masses identiques, les variations éventuelles de leur chaleur spécifique ne peuvent produire que des effets thermo-électriques égaux et de signe contraire. Leur compensation mutuelle fait donc que ce que l'on mesure ne représente que les variations dues aux transformations de l'échantillon.

Pour simplifier la discussion de ces phénomènes, on adoptera les notations suivantes :

U = énergie interne associée à la vibration des atomes,

E = énergie du gaz électronique,

u_r = énergie associée à la rotation des atomes ;

on notera, de plus, par W la somme

$$W = U + E + u_r,$$

toutes ces énergies étant considérées à la température absolue T .

Aussi longtemps que l'échantillon n'est pas sujet à des transformations du premier ordre (polymorphiques) ou du deuxième ordre, telles que les

transformations magnétiques, la chaleur spécifique de l'échantillon, à la même température absolue T , est :

$$C = \frac{dW}{dT}$$

Lorsqu'un corps quelconque, de masse égale à l'unité, est chauffé dans le vide, son énergie totale W_T , à une température absolue quelconque T , peut être exprimée sous la forme :

$$W_T = W_0 + C \cdot f(T) + q. \quad (1)$$

Dans cette expression, les significations des différents symboles sont les suivantes :

W_0 = énergie à zéro absolu,

q = énergie engendrée par des transformations dues à des causes indépendantes de celles associées à l'énergie W ,

$f(T)$ = une fonction de la température de l'échantillon.

D'une manière générale l'énergie q est nulle, mais elle prend des valeurs finies aux points singuliers, correspondant à certaines transformations, comme par exemple aux transformations polymorphes.

En désignant par T_1 la température absolue de la soudure placée dans le vide (fig. 1) et par θ la différence $T - T_1$ entre la température de la soudure introduite dans l'échantillon et celle de la soudure libre dans le vide, et en substituant $T_1 + \theta$ à T dans l'équation (1), on obtient :

$$W_T = W_0 + C \cdot f(T_1 + \theta) + q, \quad (2)$$

expression qui montre que θ est une fonction de W_0 , W_T , C , T_1 et q :

$$\theta = \varphi(W_0, W_T, C, T_1, q). \quad (3)$$

En tenant compte du fait que $W_T = W + q$ et que W contient implicitement W_0 , l'expression (3) peut être écrite sous la forme :

$$\theta = \psi(W, C, T_1, q), \quad (4)$$

ou bien :

$$\theta = \psi\left(W, \frac{dW}{dT}, T_1, q\right). \quad (5)$$

Par conséquent, θ étant fonction de $\frac{dW}{dT}$, ses valeurs dépendent du taux de variation de W . Elle dépend donc implicitement du taux d'accroissement de la température T_1 de la soudure placée dans le vide. Cette dernière température peut être considérée comme étant égale à la température de la soudure du thermocouple servant au contrôle de la température, et qui doit être placée dans son voisinage immédiat.

Il s'ensuit donc que par l'emploi d'une soudure placée dans le vide, on obtient des diagrammes thermiques différentiels d'un type spécial — que nous désignerons sous le nom de « spectres de température » — dont l'enregistrement exigerait un accroissement constant du chauffage, c'est-à-dire une augmentation progressive et à un taux constant de la température T_1 .

Dans le cas spécial des diagrammes accompagnant le présent mémoire, le taux d'accroissement du chauffage a été de 5°C par minute.

Les petites variations inévitables de ce taux ont pu, évidemment, provoquer des variations des valeurs de θ . Cependant, si l'augmentation de la température T_1 est continue, on constate expérimentalement que ces variations se produisent toujours dans un seul et même sens. Cette constatation peut s'exprimer, en d'autres termes, en affirmant que la courbe ne présente pas de points de discontinuité. On remarquera enfin que chaque fois que le taux de variation du chauffage passera par zéro, ou changera de signe, l'enregistrement présentera des boucles et des points de discontinuité, en faussant ainsi l'allure des courbes obtenues.

Le fait que la valeur de la différence de température θ est déterminée pour chaque température T_1 , par l'énergie W , par la chaleur spécifique $\frac{dW}{dT}$ et, dans certains cas, par l'énergie q , montre que θ représente bien, à chaque instant, l'état de l'échantillon soumis à l'étude. Il s'ensuit donc que tous les détails de la structure cristalline, les déformations, les tensions propres, les phénomènes de précipitation, les impuretés, les forces de cohésion entre les cristaux, la grandeur des cristaux, etc., seront marqués par des variations correspondantes dans les spectres de température.

La masse — et jusqu'à un certain point la forme et les dimensions — de l'échantillon exercent elles aussi des influences sur θ , en conditionnant partiellement l'état de vibration [2] et en contribuant à la variation des fonctions W et $\frac{dW}{dT}$.

D'autre part, il est évident que, à cause de la complexité des phénomènes, l'interprétation des spectres de température présente des difficultés assez sérieuses.

On remarquera que ces spectres sont apparentés aux spectres optiques d'émissions en général, et plus particulièrement à ceux du domaine de l'infrarouge, dus eux aussi aux variations de l'énergie associée aux phénomènes de vibration et de rotation. Une similitude corrélatrice a d'ailleurs été signalée à propos des diagrammes thermiques différentiels obtenus par l'application de la méthode courante [1].

D'une manière générale, l'interprétation détaillée du spectre de température d'un matériel quelconque — spectre enregistré dans des conditions parfaitement déterminées — ne pourrait être donnée que par rapport aux spectres de température des diverses substances qui entrent dans sa composition, à condition, bien entendu, que ces derniers soient obtenus avec ces substances à l'état pur et éventuellement sous la forme de cristaux uniques. En même temps, il faut tenir compte des résultats donnés par l'application des autres méthodes d'étude.

En principe, dans le cas où q prend des valeurs différentes de zéro — ce qui arrive surtout aux points de transformation polymorphe (du premier ordre) — les variations de θ pourront être brusques et de grande amplitude.

De même, θ pourra présenter des variations analogues dans le cas des transformations du deuxième ordre, quand $\frac{dW}{dT}$ varie brusquement.

Les variations continues, en boucles larges, de la fonction θ , ainsi que les maxima et minima — fréquents, mais de petite ampleur par rapport à l'allure moyenne de la courbe — doivent être attribués à des variations, de nature quantique, des fonctions W et $\frac{dW}{dT}$.

Ainsi que l'a montré W. Hume-Rothery [2] dans le cas des métaux à un seul électron de valence, les variations de la fonction $\frac{dW}{dT}$ doivent être attribuées presque exclusivement aux variations de l'énergie U associées aux vibrations des atomes.

Par contre, dans le cas des éléments de transition, et surtout dans celui du fer — dont le nombre d'électrons de liaison est relativement grand — l'énergie E , due au gaz électronique, est appréciable, de sorte que le rapport $\frac{dE}{dT}$ peut jouer un rôle important dans la valeur de la fonction $\frac{dW}{dT}$.

Les variations de nature électronique de la chaleur spécifique peuvent influencer sensiblement, elles aussi, les valeurs de la fonction θ .

Les boucles de grandes dimensions des spectres de température, qui ne correspondent pas aux températures des transformations connues, du premier et du deuxième ordre, devront être attribuées à des variations des propriétés physiques qui n'ont pas encore été mises en évidence, ou dont on ne sait pas encore si elles sont liées aux variations de l'énergie ou à celles des chaleurs spécifiques.

Les spectres de température sont donc susceptibles d'indiquer les températures auxquelles correspondent des transformations de ce genre, mais dont la signification physique réelle devra être établie ou contrôlée en même temps par d'autres moyens d'investigation.

Il n'est d'ailleurs pas exclu que la constitution de ces spectres corresponde aussi à des variations de certaines propriétés mécaniques, magnétiques, électriques, d'émission thermoélectronique, etc., qui n'ont pas encore pu être décelées.

Les figures 2, 3, 4 et 5 (voir planche) indiquent, à titre d'exemples, les spectres de température du fer électrolytique et de quelques aciers. Les spectres ont été enregistrés photographiquement, au moyen de l'appareillage construit par O. Bolgiu, dans le laboratoire des Gisements Miniers de l'Institut Polytechnique de Bucarest.

Le spectre de température du fer électrolytique, recuit dans le vide (fig. 2), met en évidence, d'une manière très claire, les variations de la différence de température θ correspondant aux points critiques de transformation du fer, connus à l'heure actuelle. La signification des autres variations, plus amples, qu'on voit apparaître sur le diagramme de la figure 2, reste encore à être établie.

Pour le moment, nous tâcherons d'analyser les propriétés du fer — expliquées ou non — auxquelles correspondent les variations que nous venons de mentionner.

En même temps, nous essayerons de trouver si d'autres moyens d'étude n'ont révélé des faits qu'on pourrait mettre en rapport avec ces variations.

Les boucles les plus amples du diagramme ont été marquées par la

lettre f , suivie d'un indice numérique, indiquant leur succession dans l'ordre des températures croissantes.

Cette notation n'a que le rôle de préciser la portion de diagramme à laquelle elle se rapporte.

La boucle f_1 marque la valeur *minimum minimorum* des différences de température θ . Elle correspond à un phénomène dont le caractère doit être endothermique, vu que le fer absorbe de la chaleur lorsqu'il est soumis à un chauffage progressif. Etant donné que, dans ces conditions, son énergie interne augmente, il faut s'attendre à ce que sa résistance à la traction augmente en même temps. Par contre, son allongement spécifique et sa résilience doivent diminuer ; sa fragilité augmente.

Ces prévisions, suggérées par la variation de l'énergie interne, sont en parfait accord avec l'existence d'un maximum de la résistance à la traction — et un minimum de l'allongement spécifique — du fer, décelés par des déterminations expérimentales directes [3]. Ce phénomène, observé dans le cas du fer, se retrouve d'ailleurs dans les aciers, dans le domaine de « la fragilité au bleu ».

Il est à remarquer que la boucle f_1 présente, pour la température de 230°C , une petite ondulation, f_{1a} , dont le caractère exothermique est d'autant plus accusé que la teneur en carbone de l'acier est plus grande (fig. 3, 4 et 5).

Dans le cas des aciers, la boucle f_1 s'élargit, dans son ensemble, au fur et à mesure de l'augmentation de la teneur en carbone et dans le sens de l'augmentation de la température. Dans cet ordre d'idées, ce qu'il y a de plus remarquable, c'est que le maximum de la résistance à la traction se déplace, lui aussi, à partir de 225°C environ, pour le fer pur, jusqu'à 280°C environ, pour un acier contenant 1,1 % C [3]. Ce déplacement est très bien mis en évidence sur les diagrammes des figures 3, 4 et 5.

La petite boucle f_{1a} coïncide, dans le cas des aciers, avec la transformation magnétique de la cémentite et apparaît, comme de juste, d'autant plus clairement que la teneur en carbone est plus élevée (fig. 5).

Remarquons encore, en passant, que la fin de la boucle f_1 coïncide, dans son ensemble, avec la température-limite de fluage [4]. Soulignons aussi que le domaine de la boucle f_1 coïncide en même temps avec celui de la transformation martensitique, ce qui est aussi très significatif.

La présence de la boucle f_1 — avec approximativement la même amplitude* — dans le cas du fer aussi bien que dans celui des aciers, semble indiquer qu'il y est question d'un état se rapportant à l'atome de fer plutôt qu'à la structure cristalline de ce métal.

La présence, dans le cas du fer, de la boucle secondaire f_{1a} , exactement à la température où intervient la transformation magnétique de la cémentite, indique à son tour que l'atome de fer se trouverait lui-même dans un état tel que, lorsqu'il est engagé dans un réseau de cémentite, il doit favoriser un changement des propriétés magnétiques de celle-ci.

Quant à la boucle exothermique f_2 , qui est très accusée dans le cas des aciers hypereutectoïdes, elle doit être attribuée, de toute évidence, à

* Dans le cas du diagramme de la figure 5, afin que l'enregistrement soit possible, l'échelle des différences de températures est cinq fois plus petite que dans les figures 2, 3 et 4.

Fig. 2. — Spectre de température du fer électrolytique recuit à l'azote.
Fig. 3. — Spectre de température d'un acier hypoeutectoïde (0,26 % C).
Fig. 4. — Spectre de température d'un acier eutectoïde.
Fig. 5. — Spectre de température d'un acier hypereutectoïde (1,1 % C).

un domaine de minimum de résilience, dont l'existence a déjà été signalée antérieurement [3].

Au sujet de la même boucle f_2 on remarquera en outre que son amplitude maximum (370° C) correspond au « point de Sirovich » [5].

En passant à la boucle f_3 , on observe qu'elle commence à une température (450° C) qui coïncide parfaitement avec la température à laquelle on a observé le phénomène de « fragilité secondaire », lors d'une augmentation très lente des sollicitations [3]. D'ailleurs, le domaine de la boucle f_3 coïncide, dans son ensemble, avec celui de ce phénomène, constaté dans d'autres conditions d'essai.

Le domaine de la boucle endothermique f_4 coïncide, à son tour, avec un maximum de la résilience [3]. Cette boucle se rétrécit jusqu'à devenir indécélable, au fur et à mesure que la teneur en carbone augmente. Comme le même domaine comprend en outre le maximum de résilience des aciers de nuances plus dures, ceci suggère l'hypothèse qu'il doit correspondre, lui aussi, à un état énergétique particulier de l'atome de fer.

La boucle endothermique f_5 présente un développement remarquable non seulement dans le cas du fer pur, mais aussi pour tous les aciers. L'amplitude du minimum de cette boucle augmente, dans une certaine mesure, avec la teneur en carbone. Remarquons d'ailleurs que son début se trouve, pour un taux d'échauffement de 5° C par minute, à la température de 719° C, aussi bien pour le fer pur que pour tous les aciers étudiés.

Le premier saut brusque de la même boucle f_5 intervient, dans les deux cas, entre 719° C et 723° C. De même, sa fin intervient à la température fixe de 800° C, pour tous les aciers étudiés, ainsi que pour le fer électrolytique. Quant à son minimum, il se présente, dans tous les cas, entre 738° C et 745° C.

Sur la branche ascendante de cette boucle, on voit apparaître un saut brusque, mais de petite amplitude, à la température de 768° C, qui correspond à la transformation magnétique du fer α . Ce saut est visible non seulement dans le cas du fer et des aciers hypoeutectoïdes, mais aussi dans ceux de l'acier eutectoïde et des aciers hypereutectoïdes.

Cette constatation peut être interprétée, dans le sens des vues exprimées par Honda, Murakami et Kinzel [6], qui considèrent que la transformation magnétique intervient à une température bien déterminée, la même pour tous les aciers.

La boucle f_5 présente en outre d'autres singularités, communes ou non au fer pur et aux aciers, et dont les significations nous échappent pour le moment. De toute façon, le fait que le premier saut de cette boucle prend fin à 723° C, c'est-à-dire à la température de l'eutectoïde — et cela non seulement pour les aciers, mais aussi pour le fer électrolytique recuit dans le vide — montre qu'il s'agit d'un état spécial de l'atome de fer, pouvant déterminer, en présence du carbone, la température de formation de l'eutectoïde. La même conclusion découle du fait que la boucle f_5 prend fin à 800° C, pour le fer pur, ainsi que pour tous les aciers, c'est-à-dire comme si les lignes GOS et SE du diagramme fer-cémentite n'existaient pas.

Remarquons enfin que le changement subi par les propriétés magnétiques à 768° C ne constitue qu'un phénomène secondaire, faisant partie de

la transformation bien plus ample que subit le niveau énergétique du fer dans le domaine de la boucle f_8 .

Dans l'état actuel des connaissances, il n'est pas encore possible de préciser quelle est la signification et quelles sont, dans leur ensemble, les conséquences physiques et mécaniques de la variation d'énergie, correspondant à la boucle f_8 ; mais d'ores et déjà on voit s'imposer la nécessité d'approfondir, par tous les moyens, les études concernant ce domaine.

La boucle f_8 , limitée par deux sauts, l'un ascendant et l'autre descendant, semble être déterminée par un certain état du réseau du fer α , état qui n'apparaît pas dans le cas des aciers.

Le point de transformation au chauffage (Ac_3) du fer α en fer γ est marqué par le début de la boucle endothermique f_7 , à 910° C. La variation de la température de cette transformation avec la teneur en carbone montre qu'il s'agit d'une transformation du réseau cristallin, indépendante de l'atome de fer.

La corrélation des propriétés physiques et mécaniques et des variations de la différence de température θ , dans la zone des boucles f_9 , f_{10} , f_{11} et f_{12} , n'a pas encore pu être mise au point, faute de recherches physiques et mécaniques, assez minutieuses, dans le domaine du fer γ .

On remarque cependant que les boucles f_9 et f_{10} semblent se rapporter, elles aussi, à un état spécial de l'atome de fer, plutôt qu'à des variations subies par le réseau cristallin.

En ce qui concerne les dernières boucles notées par f_{11} et f_{12} , l'état des connaissances actuelles ne permet aucune interprétation qui puisse être avancée avec une certitude suffisante. Tout ce qu'on peut dire, c'est que le point de transformation du fer γ en fer δ coïncide avec un saut descendant, très ample, qui commence à 1398° C.

Soulignons encore, avant de conclure, que des variations de température θ mettent en évidence tous les changements de « l'état des atomes » et de l'édifice cristallin du matériel soumis à l'étude. Dans ce qui précède, on n'a discuté que les variations assez grandes de θ , mais les variations de détail peuvent aussi avoir leur importance, au moins en ce qui concerne les spectres d'émission. Les enregistrements accompagnant ce texte mettent en évidence le caractère « discret » des spectres de température.

Il résulte de l'exposé que l'on vient de faire, que la méthode de recherche préconisée par l'auteur et qu'il a à peine commencé à appliquer, permet d'interpréter toute une série de phénomènes encore obscurs. De plus, elle met en évidence les transformations allotropiques des réseaux cristallins et peut servir en outre à déceler des transformations à caractère atomique, à explorer des domaines susceptibles de présenter des phénomènes encore inconnus, se rapportant aux propriétés physiques et mécaniques, et d'en tirer, éventuellement, encore d'autres conclusions.

En ce qui concerne le cas particulier du fer et des aciers, il n'est pas inutile d'insister une fois de plus sur le fait que certaines propriétés mécaniques peuvent être la conséquence non seulement des transformations subies par les réseaux cristallins, mais aussi de celles causées par des transformations intervenant dans l'état énergétique des atomes. Il est d'ailleurs vraisemblable que, à côté des caractéristiques de la structure cristalline, les différents

états de l'atome de carbone jouent eux aussi un certain rôle, du point de vue des propriétés des aciers, et surtout des fontes.

Les spectres de température de certains autres métaux, dont l'auteur se propose d'entreprendre l'étude, fourniront probablement de nouveaux éléments pour l'interprétation générale des phénomènes signalés au cours du présent mémoire.

BIBLIOGRAPHIE

1. O. BOLGIU, A. DUMITRESCU, *Contribuții la studiul termic al mineralelor de roci. I. Analiza termodiferențială a transformărilor caolinitului și cuarțului în timpul încălzirii*, Studii și cercetări de Metalurgie, Acad. R.P.R., 1957, 2, 1—2, 155—170.
2. W. HUME-ROTHERY, *Atomic theory for students of metallurgy*. The Institute of Metals, Londres, 1955, pp. 176 et 299—301.
3. F. T. SISCO, *The alloys of iron and carbon*. II. McGraw-Hill Book Co. Inc., New York and London, 1937, pp. 473—474, fig. 168 et 170.
4. A. P. GULIAEV, *Metalurgie fizică*, Editura tehnică, Bucarest, 1954, pp. 381—383 (traduit du russe).
5. G. SIROVICH, *La trasformazione polimorfica del ferro a 370° C e la possibilità di soluzione della cementite nel ferro α* . Gazzetta chimica italiana, 1923, 53, pp. 674—688.
6. S. EPSSTEIN, *The alloys of iron and carbon*. McGraw-Hill Book Co. Inc., New York and London, 1936, pp. 90—91.

*Laboratoire de Métallurgie Physique
Institut Polytechnique de Bucarest*

INFORMATIONS

PARTICIPATION DU CENTRE DE RECHERCHES DE MÉTALLURGIE À LA SESSION SCIENTIFIQUE DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
LES 26 ET 27 SEPTEMBRE 1957

Au cours de la Session générale scientifique de l'Académie de la R.P.R., les 26 et 27 septembre 1957 ont marqué les séances de communications du Centre de Recherches de Métallurgie (C.C.M.).

Les travaux des trois séances ont été dirigés par un praesidium composé alternativement de Traian Négresco, membre de l'Académie de la R.P.R., I. Huber Panu, membre correspondant de l'Académie de la R.P.R., Gh. Vanci, O. Bolgiu, S. Bercu, directeur scientifique adjoint du C.C.M., J. Buzincu et Al. Braniski.

Les communications présentées, au nombre de 14, concernaient divers domaines : 4, celui de la sidérurgie, 4, celui de la métallurgie physique et 2, celui de la préparation des minerais, 2 celui des matériaux auxiliaires ; les deux dernières portant, l'une, sur le domaine de l'électrochimie, l'autre, sur la manière d'établir l'existence des métaux rares dans certaines substances minérales et produits de la République Populaire Roumaine.

Les communications du domaine de la sidérurgie ont abordé des problèmes d'un caractère théorique et pratique : *Pouvoir désulfurant des laitiers de haut fourneau. Capacité d'absorption pour le soufre des laitiers du système $SiO_2-CaO-BaO$, à l'état liquide, à $1500^\circ C$* , par le professeur T. Négresco. Cette communication établit des relations physico-chimiques d'équilibre de la désulfuration et représente, par là même, une précieuse contribution à la mise au point de certaines questions ayant trait aux processus métallurgiques à l'intérieur du haut fourneau. Une autre communication traitait des problèmes liés à l'étude des fontes grises et à graphite nodulaire : *Contribution à l'étude de la formation des retassures des fontes*, par L. Sofronie, communication qui expose une opinion originale sur les phénomènes de retassure qui se passent dans les fontes grises et à graphite nodulaire ainsi que dans les différents aciers. Les *Fontes siliceuses antiacides, à graphite nodulaire*, par Tr. Dumitrescu et collaborateurs, eurent pour objet l'étude de l'influence du traitement au magnésium sur la technologie et les propriétés des fontes à 9—23 % de silicium. La communication de M. M. Ispas, *Quelques aspects physico-chimiques du processus de réduction de certains minerais de fer pauvres et siliceux* eut trait à la mise en valeur de certains minerais de fer pauvres et siliceux.

Parmi les communications du domaine de la métallurgie physique, les unes ont traité de la structure, des propriétés et des conditions de l'obtention de certains matériaux métalliques spéciaux : *De la structure et des propriétés magnétiques de certains alliages du système $Fe-C-Al$* ,

par N. Geru et collaborateurs, et *Etudes sur les coussinets en fer poreux ayant des propriétés de résistance à l'usure améliorées*, par M^{me} Georgeta Dan et collaborateurs; les autres ont porté sur des questions de corrosion: *Etudes sur la résistance à la corrosion de l'acier au titane 18-8*, par M^{me} I. Cornea et St. Zărnă, où les auteurs communiquent un certain nombre de données nouvelles sur la résistance à la corrosion des tôles minces en acier réfractaire au titane 18-8, possédant de bonnes propriétés d'érouissage, ou sur des études sur la cinétique de la durification de la structure de certains alliages: *Cinétique du phénomène de pré-précipitation dans un alliage du type duraluminium*, par Marius Protopopescu.

Les deux communications du domaine de la préparation des minerais ont traité, l'une, un problème théorique et expérimental, ayant trait à l'amélioration des méthodes d'établissement des projets pour certains appareils et installations de préparation, *Contribution à l'établissement d'une méthode de calcul de la capacité des machines à broyer*, par I. Huber Panu, membre correspondant de l'Académie de la R.P.R., et Emil Popa, l'autre, des résultats de certaines études et recherches sur l'application d'un procédé moderne à la préparation du minerai de Pb-Zn de Rușchița, procédé entraînant une réduction substantielle du prix de revient des produits obtenus, *Amélioration des indices techniques et économiques de l'installation de flottation de Rușchița par suite de l'application de la pré-concentration gravimétrique*, par Gh. Vanci et collaborateurs.

Certaines autres communications ont touché différents autres domaines de recherche, tel celui des matériaux auxiliaires, *Structure et propriétés des bentonites à la lumière des analyses thermiques différentielles*, par O. Bolgiu et A. Dumitrescu, qui expose les résultats des analyses thermiques différentielles de certaines bentonites, résultats qui ont révélé des aspects de structure nouveaux pour les quatre variétés de montmorillonite qui ont été établies dans la structure des bentonites, et *Ciments métallurgiques de strontium et ciments métallurgiques de baryum*, par Al. Braniski, qui traite des principales propriétés, des domaines d'application et des possibilités d'obtenir de nouveaux ciments métallurgiques de strontium et de baryum. L'une des communications a exposé des recherches entreprises en vue de trouver de nouvelles sources de métaux rares: *Etudes sur la présence du germanium dans la République Populaire Roumaine*, par J. Buzincu et collaborateurs, où les auteurs donnent les résultats des recherches entreprises pour détecter la présence du germanium dans différentes substances minérales de la R.P.R. et dans un certain nombre de sous-produits et déchets industriels. Une autre, enfin, s'est rapportée à la théorie de la formation des poudres métalliques, *Le mécanisme quantique de la formation des poudres métalliques par électrolyse à des densités de courant élevées*, par A. Călușaru et I. Atanasiu.

Toutes les séances de communications ont été suivies par une assistance nombreuse, formée de chercheurs et d'ingénieurs attachés aux différents instituts de recherche scientifique de l'Académie de la R.P.R. et des départements ministériels, ainsi que d'ingénieurs et techniciens faisant partie de différents ministères et usines métallurgiques ou stations de préparation du minerai de la République Populaire Roumaine.

En marge des communications, des discussions ont été portées, les unes suscitant un intérêt tout particulier; toutes, contribuant, en général, par des apports théoriques et pratiques à la mise au point des questions traitées dans les différentes communications.

C. Pandelescu

SYMPOSION ORGANISÉ PAR LE COMBINAT MÉTALLURGIQUE DE REȘIȚA

Un symposium sur les différentes questions d'actualité en Métallurgie s'est tenu à Reșița, du 16 au 20 octobre 1957. L'initiative de ce symposium revient à la direction du Combinat Métallurgique de Reșița.

L'Académie de la R.P.R., sollicitée d'y participer, s'est fait représenter par une délégation du Centre de Recherches de Métallurgie de l'Académie de la R.P.R. présidée par le professeur Traian Négresco, membre de l'Académie de la R.P.R.

Les séances du symposium ont comporté des conférences et des discussions portant sur un grand nombre de questions, dont nous mentionnerons les plus importantes :

- alliages nouveaux, aux performances exceptionnelles,
- méthodes d'amélioration de la qualité de certains aciers soumis à de fortes sollicitations, destinés à la fabrication des moteurs à combustion interne,
- causes de certains défauts dans des pièces soumises au traitement thermique, destinées à l'outillage pétrolier.

Au cours de la dernière conférence, le professeur Petre Dumitrașcu a fait un ample exposé d'orientation au sujet des procédés nouveaux en métallurgie et du nouvel outillage métallurgique.

Le symposium a pris fin sur une communication de T. Négresco sur le *Pouvoir désulfurant des laitiers de haut fourneau*.

L'auteur y fait un ample exposé des études qu'il a poursuivies ces dernières années à ce sujet. La communication a également effleuré la question de la *capacité d'oxydation des laitiers d'affinage* lors de la conversion du fer en acier.

A l'occasion de ce symposium, les invités ont pu visiter les différentes sections des usines. Ils y ont pris connaissance des différents processus technologiques des plus modernes et de certaines pièces de construction et d'outillage nouveaux, réalisés dans ces usines.

B. Rotenstein

NOTES

LA CONFÉRENCE NATIONALE SUR
« LA TECHNIQUE NOUVELLE DE PRÉPARATION DES MINÉRAIS »

Les travaux d'une conférence à l'échelle nationale, ayant pour thème l'application de la technique nouvelle de préparation des minerais, se sont déroulés les 13, 14 et 15 décembre 1957, à Baia Mare.

La conférence a été organisée sur l'initiative du Centre de Recherches de Métallurgie de l'Académie de la R.P.R., avec le concours de la Section des Mines près le Conseil Central de l'Association Scientifique des Ingénieurs et Techniciens (A.S.I.T.) et du Ministère des Mines. Le but proposé était la discussion des problèmes soulevés par l'application d'une technique nouvelle de préparation des minerais dans la République Populaire Roumaine et celle des mesures à prendre et à appliquer dans ce sens.

Les travaux de la conférence ont été soutenus par de nombreux rapports qui soulèverent des questions variées. Une vive participation aux discussions des assistants : hommes de science, chercheurs et ingénieurs du Centre de Recherches de Métallurgie de l'Académie de la R.P.R., des instituts de recherches et de projets du Ministère des Mines et des différents départements intéressés, ainsi qu'ingénieurs, techniciens et praticiens des entreprises et usines de préparation des minerais de la région de Baia Mare et du reste du pays, contribua à la réussite des travaux.

Les séances, tenues sous la présidence de I. Huber Panu, membre correspondant de l'Académie de la R.P.R., et Gh. Vanci, chef de section au Centre de Recherches de Métallurgie de l'Académie de la R.P.R., se sont déroulées à un niveau élevé, correspondant aux exigences scientifiques de l'événement.

Dans son discours d'ouverture, I. Huber Panu a montré que le rythme prodigieux du développement de l'industrie extractive roumaine ainsi que le caractère de plus en plus impérieux de la préparation des minerais, caractère déterminé par la nature et l'état des gisements, soulèvent des problèmes des plus ardues au sujet de la technique de préparation des substances minérales du pays. Pour obtenir une solution aussi favorable que possible de tous ces problèmes, il faudra tenir compte des progrès accomplis et des tendances qui se manifestent ces derniers temps dans ce domaine.

Prenant la parole comme représentant du Ministère des Mines, M. C. Mindreanu, directeur général des mines de fer et de minerais non ferreux, salue l'initiative, prise par l'Académie de la R.P.R., d'organiser cette conférence. Il relève le fait que les travaux de la conférence apporteront sans doute une importante contribution à la solution de certaines questions techniques ayant trait à l'essor croissant de l'industrie minière de la R.P.Roumaine.

Le premier rapport, présenté par I. Huber Panu, traite des *Recherches scientifiques au sujet de la préparation des minerais ; leur importance et leur stade actuel dans la R.P.R.* Après y avoir souligné le rôle important, rôle ayant un caractère fondamental, pour le progrès de la technique de préparation des minerais, l'auteur y fait état des contributions originales les plus récentes, dues aux chercheurs roumains, dans ce domaine. Il esquisse également les perspectives que la recherche scientifique ouvre au progrès de la préparation des substances minérales du pays.

Dans l'ensemble des rapports d'un caractère général, le rapport *Certains aspects de la technique nouvelle de préparation des minerais en U.R.S.S.*, présenté par P. Vlad, candidat ès Sciences techniques, et celui sur *Certains aspects de la technique nouvelle de préparation des minerais dans la République Démocratique Allemande*, présenté par V. Vasilov, exposent un certain nombre de données et informations à ce sujet, recueillies au cours des visites entreprises dans ces deux pays.

Du nombre des neuf autres rapports suivants, six reposent sur des études ou des recherches de laboratoire, alors que les trois autres ont trait à des questions d'ordre économique, aux possibilités de mécanisation et automation de certains processus de préparation et enfin, à certaines réalisations en ce qui concerne l'amélioration du fonctionnement de certaines installations de préparation des minerais.

Parmi les rapports du premier groupe, trois ont traité, sur la base des études et des travaux de laboratoire, des possibilités et des perspectives offertes par l'application de certains procédés nouveaux à la préparation des minerais de la République Populaire Roumaine (*L'hydrocyclone et ses applications à la technique de préparation des minerais*, par Bujor Georgescu, *Possibilités d'application de la méthode aux suspensions lourdes à la préparation des minerais de la R. P. Roumaine*, par Cornel Pandelescu, *La méthode de flottation collective, suivie de séparation différentielle, appliquée aux minerais complexes de la R.P.R.*, par D. Gligor et S. Dima).

Les trois autres rapports ont traité des résultats de certaines recherches, entreprises en laboratoire ou à l'échelle semi-industrielle, résultats obtenus par l'application des méthodes les plus modernes à la préparation de certains minerais de fer, non métallifères ou de métaux rares qui se trouvent dans la R.P.R. (*Nouvelles méthodes de préparation appliquées à titre expérimental à l'ICEMIN ; résultats de l'application de ces méthodes aux minerais roumains*, par T. Popa, *Le stade actuel des recherches sur la préparation des minerais de fer et des minerais non métallifères de la R.P.R.*, par Ion Ion et Emil Popa, *La préparation des minerais de métaux rares dans la République Populaire Roumaine*, par L. Dobrescu).

Dans son rapport, intitulé *Considérations techniques et économiques sur la mise en valeur des minerais par leur préparation*, le professeur Gh. Vanci a relevé le fait que la mise en valeur maximum des métaux suppose une chaîne ininterrompue de transformations de la matière première, allant du minéral au métal ; les problèmes liés à la préparation doivent être considérés à travers le prisme de cette réalité, où le facteur économique joue un rôle important. L'interdépendance des différents aspects de la question de la mise en valeur des minerais exige une collaboration étroite, sincère et permanente, entre les divers facteurs qui travaillent à sa solution.

Une autre question est celle de la nécessité de l'automation du contrôle de la marche des appareils et installations de préparation, telle qu'elle ressort des dernières découvertes de la technique moderne. Cette question a été traitée par I. Lăzărescu, dans son rapport *Automation du contrôle et possibilités d'application aux installations de préparation de la République Populaire Roumaine*.

Dans le rapport intitulé *Amélioration des résultats obtenus dans les installations de flottation de la région de Baia Mare, par rationalisation du flux technologique et de l'emploi des réactifs*, Cezar Buciu et S. Ganițchi ont exposé les résultats techniques et économiques obtenus ces derniers

temps par suite des améliorations apportées au fonctionnement de certaines installations de préparation, de la région de Baia Mare.

La dernière partie de chacune des séances était consacrée aux questions que les participants voulaient poser et aux réponses que les auteurs des rapports y donnaient.

La dernière séance a été consacrée à des discussions générales qui ont permis de délimiter certains desiderata, communs aux différentes unités productives et aux départements intéressés à la même question aussi bien qu'aux centres de recherches scientifiques. On a insisté sur le fait que la traduction en fait de ces desiderata entraînera, à brève échéance et dans les meilleures conditions, la solution des questions soulevées par l'application de la nouvelle technique, clef de l'augmentation de la production des métaux nécessaires à l'essor de l'économie de la R.P. Roumaine.

À la fin des discussions, la Conférence a adopté une Résolution où l'on trouve, après un exposé succinct des travaux de cette conférence, certaines recommandations pratiques ayant trait à l'application des techniques nouvelles sur une échelle toujours plus vaste dans les installations de préparation du minerai roumain. Citons :

- Une collaboration étroite entre les différents instituts de recherches aussi bien qu'entre ces derniers et les unités productives, toutes recherches scientifiques dans ce domaine en vue d'une délimitation précise des compétences devant être coordonnées par l'Académie de la R.P.R.

- Des recherches expérimentales poursuivies, à l'échelle du laboratoire et à l'échelle semi-industrielle, afin d'appliquer en pratique les procédés de préparation suivants : aux milieux denses, spirales hélicoïdales, hydrocyclone, par grillage en couche fluidisée, etc.

- L'intensification des recherches ayant un caractère fondamental et d'application, but qui exige la dotation en appareils modernes des laboratoires de spécialité et, en premier lieu, celle du laboratoire de préparation du Centre de Recherches de Métallurgie de l'Académie de la R.P.R.

- Des recherches poursuivies en vue d'établir les procédés de fabrication industrielle dans la R.P.R., de quelques nouveaux réactifs de flottation, particulièrement sélectifs.

G. Pandeleescu



ERRATA

<u>Page</u>	<u>Ligne</u>	<u>Au lieu de</u>	<u>lire</u>
20	24	and bauxite	bauxite and
30	Fig. 16, 17, 18	fig. 16	fig. 17
30	Fig. 16, 17, 18	fig. 17	fig. 16
30	2 de la légende	after for	after holding for
	des figures 16, 17, 18		
118	2 de la légende de la planche	da al vide.	dans le vide.

c. 562. — Revue de Métallurgie, tome III, 1968, N° 2

PRINTED IN RUMANIA

Imprimerie N° 3
29, B-dul 6 Martie
Bucarest

2

VOL. IX
1958

**PROBLEME DE
TERAPEUTICĂ**

ÎN ATENȚIA AUTORILOR!

Revista „Probleme de terapie” publică lucrările prezentate în ședințele Institutului de terapie al Academiei R.P.R., în ordinea comunicării și predării lor în redacție.

Autorii sunt înștiințați că pentru prezentări de cazuri sau metode, textele nu vor depăși 3 pagini, pentru o notă științifică 5 pagini, pentru o lucrare definitivă 12 pagini și pentru o lucrare de ansamblu 20 pagini. Ilustrația textelor nu este cuprinsă în aceste norme și va fi de maximum o planșă la 4 pagini text.

Pentru a nu întârzia apariția lucrărilor, autorii sunt rugați să predea manuscritele pentru publicare imediat după comunicarea lor, în 2 exemplare, dactilografiate la 2 rânduri, cu 32 de rânduri pe pagină, lăsând la stînga fiecărei pagini o margine de 4 cm. Rezumatele nu vor depăși o pagină pentru 20 pagini de text.

Revista primește spre publicare note informative asupra activității științifice din alte instituții medicale, în care sînt cercetate probleme de terapie.

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
INSTITUTUL DE TERAPEUTICĂ

PROBLEME
DE
TERAPEUTICĂ

2

VOL. IX

1958

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

COMITETUL DE REDACȚIE

ACADEMICIAN N. HORTOLOMEI, *redactor responsabil*;
ACADEMICIAN N. GH. LUPU; ACADEMICIAN ȘT. GH.
NICOLAU; ACADEMICIAN AL. RĂDULESCU; I. FĂGĂRĂ-
ȘANU, membru corespondent al Academiei R.P.R.; TH.
BURGHELE, membru corespondent al Academiei R.P.R.;
C. IOTA.

PROBLEME DE TERAPEUTICĂ

APARE DE 4 ORI PE AN

Redacția : București, Șoseaua Ștefan cel Mare nr. 98, telefon 1.09.96

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
INSTITUTUL DE TERAPEUTICĂ

PROBLEME DE TERAPEUTICĂ

Vol. IX, nr. 2

1958

S U M A R	Pag.
ȘT. GH. NICOLAU, L. BĂLUȘ și A. AVRĂM, Contribuții la studiul candidiozelor experimentale	7
N. GH. LUPU, C. VELICAN, C. RACOVEANU și M. GOCIU, Scleroza pulmonară histaminică. Nota III. Despre rolul histaminei în patogenia sclerozei pulmonare tabagice	17
N. GH. LUPU, C. VELICAN, M. GOCIU și V. MIHAI, Scleroza pulmonară histaminică. Nota IV. Cercetări de histochimie	29
N. HORTOLOMEI, C. GEORGESCU, CORNELIA GĂBREANU și M. STĂNCESCU, Modificări ale aparatului urinar după intervenții ginecologice	35
AL. RĂDULESCU, ALF. DORTHEIMER și P. STĂNCIULESCU, Cercetări asupra auto- și omo-endotransplantelor de piele în chirurgia plastică osteo-articulară	43
S. IAGNOV, OFELIA DIMITRIU și D. MICU, Cercetări experimentale asupra leucopeniilor imunologice	53
S. IAGNOV, D. MICU și ȘT. MAXIMILIAN, Cercetări asupra tulburărilor de coagulare în leucoze	63
I. FĂGĂRĂȘANU, D. ALOMAN și N. COSTESCU, Asupra cancerului veziculei biliare și al căilor biliare extrahepatice	75
I. FĂGĂRĂȘANU, CARUS IONESCU-BUJOR și C. CONSTANTINESCU, Chiste neparazitare și hemangioame hepatice	81
C. VELICAN și DOINA VELICAN, Observații asupra modificărilor morfologice ale macrofagelor pulmonare după instilație intratraheală cu heparină	89
C. VELICAN, M. GOCIU, DOINA VELICAN și V. MIHAI, Observații morfo-funcționale și histochimice asupra corpusculilor „coloidali” din plămâni	97
ȘT. MAXIMILIAN, I. COSMULESCU, V. MAXIMILIAN și OCT. POPESCU, Contribuții la studiul funcțiilor hepatice în timpul efortului sportiv	105
MARCELA ZAMFIRESCU-GHEORGHIU și ELENA HERCK, Cercetări experimentale și clinice asupra activității lactico-, gluco- și citricodehidrazelor hepatice	111
G. LITARCZEK și B. FOTIADE, Valoarea oximetriei ca metodă de control peroperator	117
M. BALȘ, FL. ȘERBĂNESCU, P. STERESCU, N. TOFAN, F. CĂRUNTU, A. ROMAN și M. ȚIȚICA, Aspectul clinic al leptospirozelor din regiunea București. Nota III	131

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
INSTITUT DE THÉRAPEUTIQUE

PROBLÈMES DE THÉRAPEUTIQUE

Vol. IX, n° 2

1958

SOMMAIRE

	Pag.
ȘT. GH. NICOLAU, L. BĂLUȘ et A. AVRAM, Contribution à l'étude des candidoses expérimentales	7
N. GH. LUPU, C. VELICAN, C. RACOVEANU et M. GOCIU, La sclérose pulmonaire histaminique. Note III. Rôle de l'histamine dans la pathogénie de la sclérose pulmonaire tabagique	17
N. GH. LUPU, C. VELICAN, M. GOCIU et V. MIHAI, La sclérose pulmonaire histaminique. Note IV. Recherches d'histochimie	29
N. HORTOLOMEI, C. GEORGESCU, CORNELIA GĂBREANU et M. STĂNCESCU, Modifications de l'appareil urinaire après des interventions gynécologiques	35
AL. RĂDULESCU, ALF. DORTHEIMER et P. STĂNCIULESCU, Recherches sur les auto- et homo-endotransplants de peau dans la chirurgie plastique ostéo-articulaire	43
S. IAGNOV, OFELIA DIMITRIU et D. MICU, Recherches expérimentales sur les leucopénies immunologiques	53
S. IAGNOV, D. MICU et ȘT. MAXIMILIAN, Recherches sur les troubles de coagulabilité dans les leucoses	63
I. FĂGĂRĂȘANU, D. ALOMAN et N. COSTESCU, A propos du cancer de la vésicule biliaire et des voies biliaires extrahépatiques	75
I. FĂGĂRĂȘANU, CARUS IONESCU-BUJOR et C. CONSTANTINESCU, Kystes non parasitaires et hémangiomes hépatiques	81
C. VELICAN et DOINA VELICAN, Observations sur les modifications morphologiques des macrophages pulmonaires après instillation intratrachéale d'héparine	89
C. VELICAN, M. GOCIU, DOINA VELICAN et V. MIHAI, Observations morpho-fonctionnelles et histochimiques sur les corpuscules «colloïdaux» des poumons	97
ȘT. MAXIMILIAN, I. COSMULESCU, V. MAXIMILIAN et OCT. POPESCU, Contribution à l'étude des fonctions hépatiques pendant l'effort sportif	105
MARCELA ZAMFIRESCU-GHEORGHIU et ELENA HERCK, Recherches expérimentales et cliniques sur l'activité des lacto-,glyco- et citrico-déshydrases du foie	111
G. LITARCZEK et B. FOTIADE, La valeur de l'oxymétrie — méthode de contrôle peropératoire	117
M. BALȘ, FL. ȘERBĂNESCU, P. STERESCU, N. TOFAN, F. CĂRUNTU, A. ROMAN et M. ȚIȚEICA, L'aspect clinique des leptospiroses de la région de Bucarest. Note III	131

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ИНСТИТУТ ТЕРАПИИ

ВОПРОСЫ ТЕРАПИИ

Том IX, № 2

1958

СО Д Е Р Ж А Н И Е	Стр.
Ш. Г. НИКОЛАУ, Л. БЭЛУШ и А. АВРАМ, К вопросу об экспериментальных кандидиозах	7
Н. Г. ЛУПУ, К. ВЕЛИКАН, К. РАКОВЯНУ и М. ГОЧУ, Гистаминовый склероз легких. Сообщение III. О роли гистамина в патогенезе табачного склероза легких	17
Н. Г. ЛУПУ, К. ВЕЛИКАН, М. ГОЧУ и В. МИХАЙ, Гистаминовый склероз легких. Сообщение IV. Гистохимические исследования	29
Н. ХОРТОЛОМЕЙ, К. ДЖОРДЖЕСКУ, КОРНЕЛИЯ ГЭБРЯНУ и М. СТЭНЧЕСКУ, Изменения мочевого аппарата после гинекологических вмешательств	35
А. РЭДУЛЕСКУ, А. ДОРТГЕЙМЕР и П. СТЭНЧУЛЕСКУ, Об ауто- и гомоэндо-трансплантах кожи в хирургической пластике костей и суставов	43
С. ЯГНОВ, ОФЕЛИЯ ДИМИТРИУ и Д. МИКУ, Исследование иммунологических лейкопений в эксперименте	53
С. ЯГНОВ, Д. МИКУ и Ш. МАКСИМИЛИАН, Исследование нарушений свертываемости крови при лейкозах	63
И. ФЭГЭРЭШАНУ, Д. АЛОМАН и Н. КОСТЕСКУ, О раке желчного пузыря и внепеченочных желчных путей	75
И. ФЭГЭРЭШАНУ, КАРУС ИОНЕСКУ-БУЖОР и К. КОНСТАНТИНЕСКУ, Непаразитарные кисты и гемангиомы печени	81
К. ВЕЛИКАН и ДОЙНА ВЕЛИКАН, О морфологических изменениях легочных макрофагов после интратрахеального введения гепарина	89
К. ВЕЛИКАН, М. ГОЧУ, ДОЙНА ВЕЛИКАН и В. МИХАЙ, Морфофункциональные и гистохимические наблюдения над „коллоидальными” тельцами в легких	97
Ш. МАКСИМИЛИАН, И. КОСМУЛЕСКУ, В. МАКСИМИЛИАН и О. ПОПЕСКУ, К вопросу о печеночных функциях во время физической нагрузки спортсменов	105
М. ЗАМФИРЕСКУ-ГЕОРГИУ и ЕЛЕНА ХЕРК, Исследование активности печеночных лакто-, глико- и цитродегидраз в эксперименте и клинике	111
Г. ЛИТАРЧЕК и Б. ФОТИАДЕ, Значение оксиметрии как контрольного метода во время операции	117
М. БАЛШ, Ф. ШЕРБЭНЕСКУ, П. СТЕРЕСКУ, Н. ТОФАН, Ф. КЭРУНТУ, А. РОМАН и М. ЦИЦЕЙКА, Клиническая картина лептоспирозов в Бухарестской области. Сообщение III	131

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

CONTRIBUȚII LA STUDIUL CANDIDIOZELOR EXPERIMENTALE*)

DE

ACADEMICIAN ȘT. GH. NICOLAU, L. BĂLUȘ și A. AVRAM

Rolul patogen al levurilor în producerea unor afecțiuni cutanate, mucoase, cât și a unor manifestări viscerale, deși cunoscut mai de mult, a căpătat astăzi o importanță cu totul deosebită, din cauza frecvenței neobișnuite pe care leziunile determinate de levuri din genul *Candida* a luat-o în ultimii ani, fenomen pus în legătură cu utilizarea din ce în ce mai largă în terapeutică a antibioticelor, în special a celor cu larg spectru de acțiune.

Spre deosebire însă de manifestările cutanate și ale mucoaselor superficiale, cu simptomatologie destul de caracteristică și bine cunoscută, candidiozele viscerale pot îmbrăca, uneori, expresii clinice foarte variate, în raport cu localizările lor în unul sau altul din organe; uneori ele pot determina chiar adevărate stări septicemice, care ridică în practică probleme dificile de diagnostic.

În formele septicemice ale bolii, leziunile determinate în organismul uman de *Candida albicans* nefiind încă suficient studiate, ni s-a părut interesant, pentru o mai bună înțelegere a lor și pentru lămurirea unor probleme legate de diagnosticul lor de laborator, să abordăm problema în mod experimental la animal. În această lucrare expunem rezultatele obținute cu ajutorul unui prim model experimental, anume acela al transmiterii infecției pe cale intravenoasă, la iepure, animal sensibil față de *Candida albicans*. Diferiți autori care s-au ocupat de această problemă dau prea puține amănunte privind tabloul acestei septicemii experimentale, menționând doar electivitatea leziunilor pentru rinichi, cord și creier.

MATERIAL ȘI METODĂ

În scopul provocării bolii experimentale, se injectează în vena marginală a urechii iepurelui 0,5 ml dintr-o suspensie în soluție cloruro-sodică

*) Comunicare prezentată la Sesiunea generală științifică a Academiei R.P.R., în ședința din 26 septembrie 1957.

izotonică a unei culturi proaspete de *Candida albicans*, izolată din diverse leziuni cutanate levurice, suspensie conținând 15—20 de milioane de germeni pe ml. Utilizând aceste concentrații, am obținut la majoritatea iepurilor inoculați o boală septicemică ce provoca moartea animalului în 3—5 zile. După moartea animalului se proceda, cât mai degrabă, la examenul necropsic, prelevându-se în același timp din fiecare organ fragmente pentru examenul microscopic. Deosebit de aceasta, în scopul urmăririi procesului patologic în desfășurarea lui, un număr de animale erau sacrificate la intervale diferite de la injectare, începând din primele 24 de ore. Fiecare fragment de organ, după efectuarea secțiunilor la parafină, era colorat cu metodele uzuale pentru cercetarea reacțiilor tisulare provocate de parazit. În plus, pentru punerea în evidență a ciupercilor levuriforme, s-a utilizat colorația Hotchkiss-Mc Manus. Datorită bogăției în polizaharide, atât a membranei periferice a levurii, cât și a corpului celular propriu-zis, parazitul apare net colorat, prin tehnica Hotchkiss-Mc Manus, în roșu-vișiniu intens, culoare care contrastează cu nuanța roz palidă pe care o iau țesuturile, permițând astfel o lectură ușoară a secțiunilor microscopice.

În ce privește animalul de experiență, am utilizat iepuri de mărimi, vârste și specii diferite, fapt care nu a influențat, în general, dezvoltarea procesului patologic pe care-l urmăream.

Prin cercetările noastre am urmărit stabilirea caracterelor morfologice ale leziunilor provocate de *Candida* în diverse organe (în scopul unei mai ușoare recunoașteri), cât și precizarea unor teste de laborator, capabile să permită, în clinică, diagnosticul unei septicemii levurice.

1. *Din punct de vedere anatomo-patologic*, procesul septicemic urmărit de noi, pe un număr de 121 de iepuri, prezenta următorul tablou :

Studiu macroscopic. Leziunea elementară caracteristică, întâlnită la examenul necropsic al organelor atinse, se prezenta sub aspectul unui minuscul nodul rotund, de mărimea unei gămălii de ac sau, uneori, și mai mic, de culoare cenușie-albicioasă. Acești noduli nu începeau să se deseneze, așa cum am putut constata la animalele sacrificate în mod precoce, înainte de 36 de ore de la injectarea animalului, pentru a deveni net vizibile abia după 3—4 zile.

Din punctul de vedere al electivității pe care procesul septicemic o arată pentru diversele organe ale iepurelui, putem distinge următoarele trei categorii : a) organe interesate în mod constant și anume : rinichii, creierul și capsulele suprarenale ; b) organe care nu sînt atinse decît în mod facultativ (în cazurile noastre cam în proporție de 50 %) ca ficatul, cordul și diverse segmente ale tubului digestiv, și c) organe care, în modelul experimental folosit, rămîneau constant cruțate sau erau atinse numai în mod cu totul excepțional ca plămîinii, splina, ganglionii limfatici și pielea.

Leziunile rinichiului fiind cele mai constante și mai accesibile vederii, la deschiderea abdomenului animalului (din cauza mării lor abundente la suprafața organului), prezintă un deosebit interes pentru diagnosticul rapid al septicemiei levurice, fapt care permite să se confirme și patogenitatea ciupercii levuriforme inoculate.

Nodulii se găsesc presărați pe suprafața rinichiului, amintind tabloul unei granulii tuberculoase. Secțiunea organului completează imaginea de

la suprafață, arătînd prezența aceluiași granulații și în grosimea substanței renale, dar — particularitate demnă de semnalat — ele nu sînt prezente decît în zona corticală a organului, cea medulară rămînînd indemnă.

Studiu microscopic. Cercetarea tabloului microscopic al septicemiei levurice a urmărit punerea în evidență atît a ciupercii levuriforme, cît și a alterațiilor tisulare provocate de ea, căutînd totodată să se stabilească și raporturile existente între agentul cauzal și țesuturile lezate.

Pentru descrierea de ansamblu a diferitelor etape evolutive ale procesului morbid, vom lua drept tip pe cele existente în rinichi, deoarece studiul acestora oferă o gamă mai variată de aspecte morfologice, în care putem încadra cu ușurință imaginile histo-patologice, mai mult sau mai puțin dispartate, întîlnite în celelalte organe.

Secțiunile practicate în rinichi, în primele 24 de ore de la inocularea intravenoasă a parazitului, nu arătau decît focare levurice minuscule, izolate, răspîndite în diferite porțiuni din corticala parenchimului renal; aceste focare erau alcătuite dintr-un număr redus de germeni (10—20), cu sau fără filamente, înconjurare pentru moment numai de un discret infiltrat celular. În jurul acestor focare, parenchimul organului era de aspect aproape normal, notîndu-se doar o ușoară hiperemie, cu diapedeză de rare granulocite și hematii. Secțiunile practicate după 48—72 de ore de la inocularea animalului arătau deja o multiplicare importantă a paraziților levurici la nivelul punctelor embolizate, concomitent cu instalarea unor leziuni reacționale mult mai importante. Ele se traduceau prin dezvoltarea de focare infiltrative, rotunde sau ușor ovalare, de dimensiuni variabile, izolate unele de altele, situate aproape exclusiv în zona corticală a rinichiului și corespunzînd nodulilor minusculi semnalăți macroscopic (fig. 1).

Din punct de vedere *citologic*, focarele morbide îmbrăcau aspectul unui infiltrat de tip *subacut*, constituit în cea mai mare parte din elemente de aspect reticular, care pot fi socotite ca reprezentînd elementul celular de bază și constituind prin aceasta un adevărat „reticulom” de origine levurică. Alături de celulele reticulare se mai observă un număr restrîns de celule limfoide, fibrociți, precum și rare plasmocite, hematii și polinucleare (fig. 2).

Din punct de vedere evolutiv, aceste focare infiltrative încep să prezinte de timpuriu în partea lor centrală, adică în aceea corespunzînd sediului predilect al paraziților, o zonă degenerată, de întindere variabilă, în care elementele celulare suferă un proces mai mult sau mai puțin pronunțat de picnoză.

Deosebit de leziunile observate la nivelul nodulilor, infestarea levurică a rinichiului determină și leziuni degenerative în restul parenchimului organului, îmbrăcînd caracterul unei nefrite de tip special, prin aceea că ea se localizează la nivelul tubilor renali, cu cruparea aproape absolută a glomerulilor.

În ce privește raporturile dintre levuri și infiltratul patologic, colonia parazitară se găsește situată, după cum am spus, în partea centrală a nodulului, fiind constituită, după caz, dintr-un număr mai mult sau mai puțin important de elemente levurice; rotunde sau ovoide, intercalate în mijlocul

unei împîsliri de filamente. În legătură cu procesul de eliminare a levurilor din rinichi, colorația Hotchkiss-Mc Manus ne-a permis să constatăm prezența acestor germeni, în număr variabil, uneori foarte numeroși, în lumenul tubilor renali alterați, unde ei se găseau adesea înglobați în masa cilindroidă a exsudatului intratubular.

Alături de formele levurice normale descrise, se mai cuvine să menționăm și formele lor degenerate. Acestea, într-o fază mai înaintată a procesului lor de degradare, se prezintă sub forma unor mici granulații amorse, provenind din fărîmîțarea corpului levuric, răspîndite fără nici o regulă și cu o desime variabilă în masa nodulului. Natura levurică a acestor frînturi ar fi greu de recunoscut, dacă ele nu și-ar fi păstrat, chiar în această ultimă fază de degradare, componenta lor polizaharidică, pusă în evidență prin colorația Hotchkiss-Mc Manus. Ele sfîrșesc prin a fi înglobate de macrofage (fig. 3).

Cele două tipuri de imagini microscopice pe care levurile le pot oferi la nivelul rinichiului, prima, aceea a unei proliferații masive, fără alterații morfologice importante ale parazitului și secunda, aceea de degenerescență progresivă a acestuia, sugerează ideea că, în primul caz, procesul reacțional al organismului a fost de intensitate mai slabă, pe cînd în al doilea caz, el s-a arătat capabil să opună, cel puțin pentru moment, o piedică dezvoltării levurilor și chiar să determine distrugerea unui număr mai mult sau mai puțin important dintre ele.

În ce privește tabloul histologic al nodulilor prezenți în alte organe ca ficat, creier, cord sau intestin, acesta se suprapune în mare măsură imaginilor descrise la nivelul rinichiului, cu singura deosebire că, în aceste din urmă organe, numărul lor era cu mult mai redus. Acest fapt ar fi de natură să indice că celelalte organe ar opune în mod natural o mai mare rezistență față de septicemia levurică, ceea ce pe plan histologic se traduce prin a) o predominanță a leziunilor de ordin microscopic asupra celor vizibile cu ochiul liber sub formă de noduli; b) o intensitate mai redusă a procesului de necroză pe care infiltratul celular îl suferă și c) o predominanță, în focarele lezionale, a formelor levurice degenerate față de paraziții care își păstrează morfologia normală.

Este evident, însă, că fiecare organ imprimă tabloului histologic unele particularități de detaliu, în funcție de alterațiile pe care le suferă elementele constitutive proprii ale țesutului.

2. În a doua parte a cercetărilor noastre, am urmărit punerea în evidență a parazitului levuric în umori, în scopul stabilirii unor teste care ar putea ajuta la precizarea diagnosticului candidiozelor generalizate la om. În scopul arătat, am urmărit în special rezultatele pe care ni le furnizează hemocultura și urocultura.

În ce privește hemocultura, se recoltau din vena jugulară a animalului 2 ml de sînge, începînd de la cîteva ore pînă la 4—5 zile, dată la care se producea de obicei moartea acestuia. Sîngele recoltat era imediat însămîntat pe mediul lui Sabouraud lichid și pus apoi la termostat, la 32°. În caz de hemocultură pozitivă, levura se dezvolta suficient după 24 ore, identificarea acesteia făcîndu-se cu ușurință prin examenul microscopic.



Fig. 1. — Proces de nefrită leucică la iepure. Colorație hematoxină-eritrozină. Obiectiv 3.

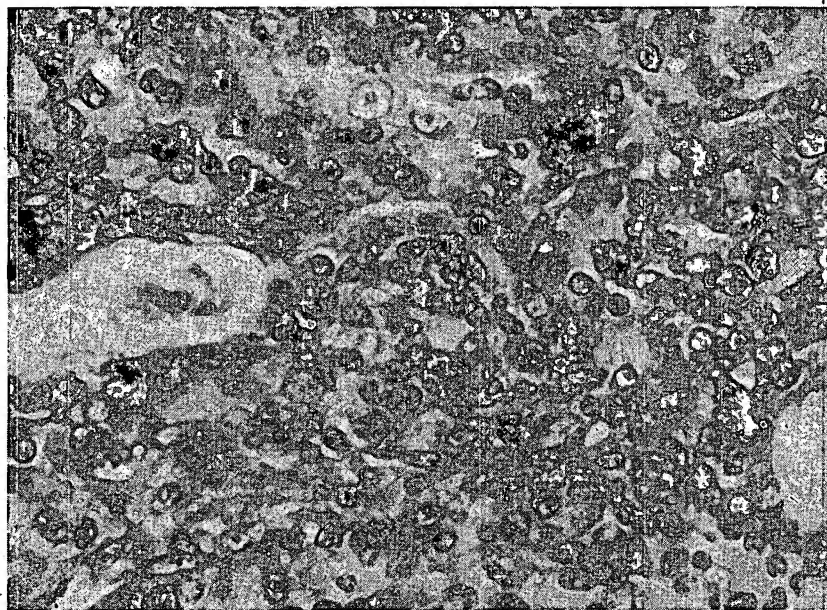


Fig. 2. — Detaliu al infiltratului patologic dintr-un nodul leucic din rinichi : se observă numărul mare de celule reticulare care predomină în formula citologică. Colorație hematoxină-eritrozină. Obiectiv 7.

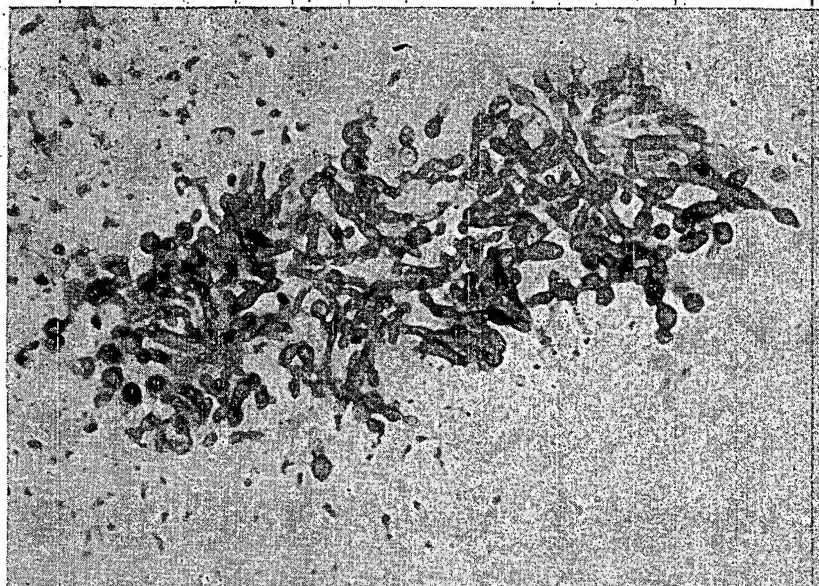


Fig. 3. — Focar cu levuri dintr-un nodul renal. În jurul paraziților proliferati, de aspect normal, se văd elemente atipice, aparținând germenului pe cale de degenerare. Colorație Hotchkiss-Mc Manus. Ob. 7.

Pentru urocultură, recoltăm direct din vezica iepurelui, în mod steril, prin puncție sau sondaj, câțiva ml de urină, procedând apoi ca și pentru hemocultură. Redăm în cele ce urmează câteva din datele mai importante pe care ni le-au furnizat aceste cercetări.

1) *Hemocultura*, pe mediul lui Sabouraud, era constant pozitivă numai în primele ore după inocularea animalului (1—3 ore), îmbrăcînd apoi un caracter de *intermitență*. Aceasta înseamnă că după injectarea levurilor în torrentul circulator, persistența lor în sînge este de durată relativ scurtă, paraziții fixîndu-se repede în organele de elecție, unde determină focarele viscerale descrise. Aceste focare vor întreține la rîndul lor un fel de levuremie secundară, prin „aruncări” periodice de paraziți în sînge, al căror moment de producere riscă, însă, să nu poată fi surprins prin recoltările noastre. Deci, din punct de vedere practic, putem spune că o *hemocultură negativă nu autoriză excluderea cu siguranță a existenței unei septicemii levurice*. Ținem să mai adăugăm că în perioada preagonică a animalului, hemocultura a fost totdeauna pozitivă.

2) *Urocultura* a fost, din contră, *constant și permanent pozitivă* în toate cazurile pe care le-am cercetat. Urina recoltată din vezica iepurelui la diferite intervale după instalarea procesului septicemic se prezenta, de cele mai multe ori, tulbure, uneori chiar floconoasă. Examenul urinei arăta cantități notabile de albumină, iar în sediment se puteau uneori găsi cilindri granuloși, martori ai nefritei levurice.

În mod practic deci, urocultura constituia, în septicemia noastră experimentală, un test de laborator mai fidel decît hemocultura.

DISCUȚII

Cercetările noastre au avut drept scop ca, prin studiul septicemiei levurice experimentale a iepurelui, să aducem oarecare precizii cu privire la diagnosticul candidiozelor umane, devenite atît de frecvente în ultimii ani. Acesta va fi deci sensul în care vom căuta să analizăm materialul faptic, experimental, pe care am reușit să-l adunăm.

1) Imaginile macro- și microscopice constatate de noi la iepure ar putea constitui importante elemente de diagnostic anatomo-patologic în candidiozele septicemice umane. Adăugăm că pentru cazurile de septicemii candidiozice fruste, în care leziunile nu se evidențiază macroscopic, examenul histologic bazat pe colorații elective va trebui să rămînă, în mod obligator, singurul mijloc posibil pentru stabilirea diagnosticului.

Pe plan imunologic, imaginile histopatologice trebuie analizate sub dublul aspect al reacției tisulare provocate de levură și al modului de comportare a parazitului.

a) Este demn de reținut tabloul reacției inflamatorii tisulare și în special formula citologică a infiltratului. Într-adevăr, de unde era de așteptat ca o invazie levurică atît de masivă să provoace, drept răspuns, o reacție tisulară de tip acut și predominant exsudativă din partea organelor infectate, ea nu determină în realitate decît un proces inflamator subacut, de tip reticulo-limfocitar, în care polinuclearele sînt extrem de rare, iar

elementul supurativ lipsește cu desăvârșire. Formula citologică atât de particulară a candidiozelor experimentale este suficient de caracteristică prin ea însăși, încât singură ar permite recunoașterea originii levurice a unor leziuni, care nu și-ar trăda în alt mod natura.

Pe liniile indicate va fi deosebit de interesant să se compare mai de aproape histologia candidiozelor experimentale cu acelea observate la om, domeniu în care noi nu posedăm încă nici un document personal.

b) În legătură cu punerea în evidență a *Candidiei* în țesuturi, cu ajutorul colorației Hotchkiss-Mc Manus, nu trebuie neglijate nici aspectele degenerative pe care levurile le pot lua în cursul evoluției procesului morbid, din cauza importanței diagnostice pe care ele o păstrează. Într-adevăr, constatarea acestor forme parazitare degenerate într-un țesut sau într-un exsudat, poate fi tot atât de revelatoare, prin colorabilitatea lor specifică, pentru precizarea naturii bolii, ca însăși levurile tipice.

Cunoașterea amănunțită a acestor forme degenerate de levuri ne-ar mai putea permite să urmărim, clinic sau experimental, procesele succesive de involuție pe care le încearcă levurile în organism, care conduc în cele din urmă la dispariția lor completă, sub influența unui tratament specific.

2) Rezultatele obținute de noi la iepuri, prin hemoculturile și uroculturile succesive, practicate la intervale variate după injectarea animalelor, ar putea găsi și în clinică prețioase aplicații cu privire la precizarea diagnosticului de laborator al candidiozelor umane, în special a formelor cu tendință la generalizare.

În practică, ne putem adresa atât hemoculturii, cât și uroculturii, fiecare din ele putându-ne da, atunci când sînt pozitive, rezultate concludente în 24 sau maximum 48 de ore. Insistăm însă asupra faptului că, dat fiind caracterul intermitent al hemoculturilor în cursul candidiozei, o hemocultură negativă, izolată, nu poate infirma diagnosticul de infecție levurică. Lucrurile par să se petreacă la om ca și la animal. Ne permitem să cităm în această privință două cazuri personale de candidioză generalizată umană, tipice din punct de vedere clinic, la care hemoculturile, practicate într-un caz la 4 zile de la începutul bolii, iar în celălalt la 12 zile, au fost negative.

Uroculturile ne-au dat rezultate mult mai constante, ele arătându-se pozitive în toate cazurile de candidioză experimentală studiate de noi. Faptul este ușor de înțeles, levurinuria fiind întreținută aci prin eliminarea neîntreruptă a paraziților din rinichi, organ atât de constant și de masiv atins. Deși, după datele pe care le posedăm pînă în prezent, în candidiozele generalizate ale omului, rinichiul ar fi mai puțin atins și în consecință condițiile favorizante ale levurinuriei mai reduse decît în boala experimentală, ar fi util totuși ca, în viitor, să se recurgă în mod sistematic în astfel de cazuri și în clinica umană, la practicarea uroculturilor, pentru a ne da seama de măsura în care acest mijloc de diagnostic, atât de comod, ar putea fi utilizat.

Așadar, în principiu, o hemocultură sau o urocultură negativă, apărută după altele pozitive, nu trebuie interpretate în sensul că boala ar fi intrat în faza ei de regresie sau că s-a vindecat. În schimb, o hemo-

cultură și o urocultură pozitivă înseamnă o candidioză în plină activitate.

3) Cercetarea amănunțită macro- și microscopică a fiecărui organ în parte, în cadrul septicemiei levurice a iepurelui, ne arată o foarte inegală participare a acestora la procesul de dezvoltare al candidiozei experimentale. După cum s-a putut vedea din cele arătate, rinichiul reprezintă organul de elecție pentru localizarea și dezvoltarea levurilor injectate. În celelalte organe, însă, leziunile rămân de obicei izolate, circumscrise, mai discrete. Printre acestea din urmă, creierul și capsula suprarenală erau constant atinse în cercetările noastre, fapt care denotă un adevărat tropism al levurilor față de ele, tropism a cărui semnificație ne scapă însă, pentru moment. Am mai constatat, de asemenea, că alte organe, cum ar fi de exemplu cordul și ficatul, erau atinse de procesul septicemic numai într-o proporție de 50%.

În sfârșit, subliniem faptul că splina, plămînii, ganglionii limfatici și pielea rămîneau, la imensa majoritate a animalelor de experiență, indemne de orice atingere și, chiar atunci cînd ele erau atinse, leziunile rămîneau în faza lor microscopică.

Comportarea atît de inegală a diverselor viscere față de infecția levurică experimentală ridică o serie de probleme deosebit de interesante de imunitate locală și generală, care și-ar putea găsi un corespondent și în patologia omului.

Astfel, în patologia cutanată, faptul observat de noi, anume că într-o septicemie atît de masivă cum este cea provocată la iepure, pielea a rămas constant indemnă, vine să dea o bază experimentală cunoștințelor noastre cu privire la căile de invadare a tegumentului de către levuri. Se știe, într-adevăr, că ciupercile levuriforme sînt niște paraziți prin excelență de suprafață ai tegumentelor noastre, nefiind capabili să determine decît procese morbide, care nu depășesc nivelul epidermului. În asemenea condiții, se înțelege pentru ce levurozele cutanate sînt totdeauna rezultatul unei inoculări externe. Acestea ne mai explică pentru ce invazia pielii din profunzime către suprafață, pe cale sanguină, nu este realizabilă, straturile profunde ale epidermului, cît și dermul, reprezentînd un teren nefavorabil pentru dezvoltarea unor atari germeni.

4) Diferențele care există între candidioza experimentală a iepurelui și cea spontană, observată în clinica umană, cu privire la localizările predilecte ale bolii în diferite organe, se explică în primul rînd prin calea diferită de introducere a paraziților în organism.

Așa, de exemplu, una din porțile obișnuite de intrare a candidiozei umane fiind căile respiratorii, este natural ca în astfel de cazuri plămînul să fie organul interesat în primul rînd și în mod mai masiv, boala manifestîndu-se sub tabloul unei bronșite sau, mai des, sub acela al unei bronhopneumonii.

Cu totul altfel se petrec lucrurile la animal, în modelul nostru experimental, cînd paraziții levurici sînt introduși în organism pe cale *intravenoasă*. În acest din urmă caz, organismul animalului, în eforturile sale de a se debarasa de elementele parazitare introduse în mod atît de brusc și de masiv în sîngele său, va căuta să le îndrumeze (abstracție făcînd de împrăștierea sale întîmplătoare în alte organe) în primul rînd către rinichi,

fapt confirmat de precocitatea și intensitatea leziunilor din acest organ, cît și de pozitivitatea constantă a uroculturilor, încă din primele ore după inocularea levurii.

În ce privește raritatea relativă a candidiozelor renale la om, aceasta s-ar putea explica prin faptul că atingerea acestui organ nu s-ar face pe cale septicemică, ci, pe cît se pare, pe *cale ascendentă*, cu punct de plecare uretral sau vaginal.

CONCLUZII

a) Invazia levurică nu atinge niciodată în mod egal diferitele organe ale iepurelui, unele dintre ele fiind lezate constant (rinichiul, creierul și capsulele suprarenale), altele mai rar (ficatul, cordul, intestinul) și altele numai excepțional sau de loc (pielea, plămînul, splina). Electivitatea pe care o arată infecția levurică pentru anumite organe ale iepurelui ridică importante probleme de imunitate locală și generală.

b) Leziunea elementară specifică a septicemiei levurice a iepurelui este un minuscul nodul albicios, de mărimea unei gămălii de ac, vizibil abia după 2—3 zile de la inoculare și care conține numeroși paraziți deceleabili la examenul direct.

c) Histopatologic, nodulii sînt constituiți dintr-o reacție inflamatorie subacută, nesupurativă, al cărei element citologic predominant îl constituie celulele reticulare. În masa infiltratului, colorații electivă (Hotchkiss-Mc Manus) pun în evidență numeroase levuri, care, alături de forma lor clasică, prezintă adesea, în urma unui proces degenerativ, aspectul unor frînturi neregulate, de mărimi diferite. Aceste forme atipice de levură prezintă o importanță diagnostică deosebită în cazurile în care elementele parazitare tipice lipsesc.

d) Hemocultura nu dă totdeauna rezultate constante, ea fiind pozitivă doar în primele 3 ore de la inocularea animalului și în perioada preagonică a bolii. În rest, ea poate fi, alternativ, pozitivă sau negativă.

Concluzia practică de reținut : prezența unei hemoculturi negative nu poate să infirme niciodată diagnosticul de septicemie levurică. Urocultura s-a arătat, din contră, un examen de laborator mai fidel decît hemocultura, ea fiind pozitivă în toate cazurile cercetate de noi.

К ВОПРОСУ ОБ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ КАНДИДИОЗАХ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В настоящей работе изучается с патологоанатомической и бактериологической точек зрения экспериментальная септицемия, вызываемая у кролика путем введения дрожжевых грибов, принадлежащих роду *Cand. da*. Проведенные исследования дают возможность сделать следующие выводы:

a) Дрожжевая инвазия никогда не затрагивает равным образом различные органы кролика, причем некоторые из них поражаются

постоянно (почки, мозг, надпочечники), другие реже (печень, сердце, кишечник) и третьи исключительным образом или совсем не поражаются (кожа, легкие, селезенка).

б) Специфическим элементарным поражением дрожжевой септицемии кролика является беловатый узелок очень малых размеров, содержащий многочисленные паразиты, выявляемые при прямом исследовании.

в) С гистопатологической точки зрения узелки являются результатом негнойной, подострой воспалительной реакции, в которой преобладающим цитологическим элементом является ретикулярная клетка. В массе инфильтрата выявляются при помощи элективных окрасок (Гочкисс-Мак Манус) многочисленные грибки, которые, наряду с их классической формой, часто представляют, вследствие дистрофического процесса, вид обломков неправильной формы.

г) Гемокультура не всегда дает постоянные результаты; она положительна лишь в течение первых 3 часов после инокуляции животного и в предагоничальном периоде заболевания. В остальных стадиях она может быть попеременно положительной и отрицательной.

Из всего вышеизложенного следует сделать практический вывод, что отрицательная гемокультура никогда не может опровергнуть диагноз дрожжевой септицемии.

Урокультура является напротив более надежным лабораторным методом исследования, чем гемокультура; во всех исследованных авторами случаях урокультура была положительна.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Процесс дрожжевого нефрита у кролика. Окраска гематоксилин-эритразином. Об. 3.

Рис. 2. — Подробность патологического инфильтрата в дрожжевом узелке, расположенном в почке: видно большое число ретикулярных клеток, которые преобладают в цитологической формуле. Окраска гематоксилин-эритразином. Об. 7.

Рис. 3. — Очаг дрожжевых грибков в почечном узелке. Вокруг развившихся паразитов, сохранивших нормальный вид, видны атипичные элементы, принадлежащие возбудителю, находящемуся на пути к дегенерации. Окраска Гочкисс-Мак Манус. Об. 7.

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES CANDIDIOSES EXPÉRIMENTALES

RÉSUMÉ

Cet article expose l'étude anatomo-pathologique et bactériologique de la septicémie expérimentale provoquée chez le Lapin par l'inoculation de levures appartenant au genre *Candida*. Les recherches effectuées permettent de tirer les conclusions suivantes :

a) L'invasion des levures n'atteint jamais en égale mesure les différents organes du Lapin ; certains sont constamment atteints (rein, cer-

veau, capsules surrénales), d'autres, plus rarement (foie, cœur, intestin) et d'autres, exceptionnellement ou jamais (peau, poumon, rate).

b) La lésion élémentaire spécifique de la septicémie par levures du Lapin est un minuscule nodule blanchâtre, renfermant de nombreux parasites, décelables à l'examen direct.

c) Au point de vue histopathologique, les nodules sont dus à une réaction inflammatoire subaiguë, non suppurative, dont l'élément cytologique prédominant est constitué par des cellules réticulaires. Dans la masse de l'infiltrat, les colorations électives (Hotchkiss-Mc Manus) mettent en évidence de nombreuses levures qui, outre leur forme classique, présentent souvent, par suite d'un processus de dégénération, l'aspect de fragments irréguliers.

d) L'hémoculture ne donne pas de résultats constants. Elle n'est positive que pendant les 3 premières heures qui suivent l'inoculation et pendant la période préagonique. Pendant le reste du temps, elle peut être alternativement positive ou négative.

La conclusion pratique qu'il faut retenir est que la présence d'une hémoculture négative n'infirme jamais le diagnostic de septicémie par levures.

L'uroculture, en revanche, s'est avérée constituer un examen de laboratoire plus fidèle que l'hémoculture, car elle a été positive dans tous les cas examinés.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Processus de néphrite par levures chez le Lapin. Coloration à l'hématoxyline-érythrosine. Ob. 3.

Fig. 2. — Détail de l'infiltrat pathologique d'un nodule par levures dans le rein. Un grand nombre de cellules réticulaires prédomine dans la formule cytologique. Coloration à l'hématoxyline-érythrosine. Ob. 7.

Fig. 3. — Foyer à levures dans un nodule rénal. Autour des parasites d'aspect normal en voie de prolifération, des éléments atypiques appartenant au germe en voie de dégénérescence. Coloration de Hotchkiss-Mc Manus. Ob. 7.

BIBLIOGRAPHIE

1. Brumpt E., *Précis de parasitologie*, Paris, Masson, 1936, t. II, p. 1750.
2. Conant N. F., Smith D. T., Baker R. D., Callaway J. L. a. Stover M., *Manual of clinical mycology*, Londra, Saunders, 1947.
3. Kaşkin P. M., *Kandidamikozi i ih spozobrazie*, Kliničeskaia medičina, 1956, nr. 8, p. 17.
4. Langeron M. et Vanbreuseghem R., *Précis de mycologie*, Paris, Masson, 1952, p. 508.
5. Larroche Cl., *Trois cas de moniliase pulmonaire chez les prématurés*, Presse méd., 1956, vol. 83, p. 1913.
6. Lever H., *Histopathology of the skin*, Lipincott, 1947, p. 184.
7. Lewis G. a. Hopper M. E., *An introduction to medical mycology*, Chicago, 1948.
8. Ormsby I. a. Montgomery P., *Diseases of the skin*, Philadelphia, Lea a. Fibiger, 1948, p. 1155.
9. Ravaut P. et Rabeau H., *Levures et levuridés*, in *Nouvelle pratique dermatologique*, Paris, Masson, 1936, t. II, p. 285.

SCLEROZA PULMONARĂ HISTAMINICĂ

NOTA III. DESPRE ROLUL HISTAMINEI ÎN PATOGENIA SCLEROZEI PULMONARE TABAGICE *)

DE

ACADEMICIAN N. GH. LUPU, C. VELICAN, C. RACOVEANU și M. GOCIU

Pentru clarificarea acestei probleme pe plan experimental, am cercetat următoarele :

1. Dacă sub acțiunea unor inhalatii cu fum de tutun, făcute zilnic, timp de 3 luni (interval după care apar în mod constant leziuni de scleroză), se poate pune în evidență o creștere importantă și progresivă a cantității de histamină intrapulmonară.

2. Dacă injectarea de antihistaminice, sub inhalatii zilnice de fum de tutun, în doze care să producă o scădere la valori subnormale a cantității de histamină din plămîn, împiedică sau întârzie apariția leziunilor de scleroză.

În literatura cercetată, nu am găsit nici o lucrare cu subiect asemănător.

MATERIAL ȘI METODĂ

Cercetările au fost făcute pe 200 de cobai adulți, de ambele sexe, împărțiți în 5 loturi de câte 40 de animale.

În cadrul fiecărui lot, 20 de cobai au făcut zilnic inhalatii cu fum de tutun, după tehnica pe care am descris-o în lucrări anterioare (1). Alți 20 de cobai au fost mai întâi injectați intraperitoneal cu 1 mg fenegan, iar la 30 de minute de la injectare au făcut aceleași inhalatii ca și cei neinjectați.

Animalele au fost sacrificate după 1, 15, 30, 60 și 90 de inhalatii de fum de tutun și respectiv injectii cu fenegan.

*) Comunicare prezentată la Institutul de terapeutică al Academiei R.P.R., în ședința din 17 iunie 1957.

Plămînii au fost în parte întrebuințați pentru dozarea biologică a histaminei și în parte fixați în sublimat-formol, incluși la parafină și colorați cu Van Gieson, Gömöri, Hotchkiss-Mc Manus (PAS) și albastru de toluidină.

Dozarea histaminei s-a făcut, folosindu-se metoda biologică obișnuită, pe intestinul terminal de cobai. Extrasul, obținut prin triturarea unui fragment de plămîn, a fost purificat prin tehnica Barsoum și Gaddum și reluat în soluție Tyrode în concentrația de 1 g plămîn la 20 ml soluție.

Probele obținute au fost testate biologic, fiind supuse acțiunii atropinei sau antihistaminicelor de sinteză care inversau efectul.

REZULTATE

Aspectul evolutiv al modificărilor generale pulmonare este prezentat în microfotografiile din figurile 1 și 2.

A. LOTURILE SACRIFICATE DUPĂ O INHALAȚIE

1. Animalele supuse acțiunii fumului de tutun

Dozarea histaminei. La cobaii sacrificați imediat după inhalarea fumului provenit din 2/3 de țigaretă, cantitatea de histamină variază în jurul valorilor medii consemnate în tabelul nr. 1.

Tabelul nr. 1

Lot	Nr.	Amplitudinea contractiei (cm)	Amplitudinea medie (cm)	Cantitatea medie de histamină (μg)
Animal martor	58	6,3	6,3	30
Animale supuse fumului de tutun (o ședință)	56	6,2	7,78	47,80
„	57	7,9		
„	59	8,7		
„	66	7,6		
„	67	8,5		
„	69	7,8		

Din datele prezentate reiese că, în majoritatea cazurilor, contractia obținută cu extrasul pulmonar martor este mai mică în comparație cu

cea obținută cu extrasul pulmonar de la cobaii supuși la o ședință de inhalatie cu fum de tutun.

Media aritmetică a amplitudinilor contracțiilor indică o diferență netă între animalul martor (6,3 cm) și lotul supus acțiunii fumului de tutun (7,78 cm).

Concentrația histaminei, în funcție de logaritmul dozei (prin interpolare), duce la obținerea valorii de 30 μ g la normal și 47,80 μ g pe gram de țesut pulmonar la animalele supuse inhalatiilor.

Aspectul microscopic a fost descris amănunțit de noi într-o monografie privind pneumoconiozele neprofesionale (2).

2. Animalele injectate cu fenergan și supuse apoi acțiunii fumului de tutun

Dozarea histaminei. În 70% din cazuri, contracțiile determinate de extrasul pulmonar al animalului în experiment erau evident mai mici decât cele obținute cu extrasul martor. În 20% din cazuri, contracțiile erau aproximativ egale, iar în 10% ceva mai mari.

Aspectul microscopic este asemănător cu acela descris la animalele neinjectate cu antihistaminice.

B. LOTURILE SACRIFICATE DUPĂ 15 INHALAȚII

1. Animalele supuse acțiunii fumului de tutun

Dozarea histaminei. Cantitățile medii de histamină intrapulmonară obținute la cobaii supuși zilnic, timp de 15 zile, la inhalatii cu fum de tutun și sacrificați la 4 ore după ultima inhalatie, sînt indicate în tabelul nr. 2.

Tabelul nr. 2

Lot	Nr.	Amplitudinea contracției (cm)	Amplitudinea medie (cm)	Cantitatea medie de histamină (μ g)
Animal martor	89	7,0	7,0	30
Animale supuse fumului de tutun (15 ședințe)	78	7,6	7,32	33,8
„	79	8,4		
„	77	6,4		
„	80	6,9		
„	81	8,2		
„	83	7,0		

În aproximativ 20% din cazuri, contracția obținută cu extrasul pulmonar de la cobaii supuși la inhalatii cu fum de tutun a fost puțin mai mică decât cea obținută cu extrasul martor. În 80% din cazuri, contracția a fost mai mare, iar media amplitudinilor arată 7,32 cm la fumători, față de 7 cm la cobaii martori, cantitatea de histamină corespunzătoare fiind de 30 μg la normali și de 33,8 μg la cobaii care au inhalat fum de tutun.

Aspectul microscopic este dominat de îngroșarea difuză și inegală a peretilor alveolari (fig. 1, b). Îngroșarea este rezultatul unui proces complex de hipertrofie și hiperplazie celulară locală, de neoformare celulară și de infiltrație cu elemente reținute din sânge. Vasele sanguine de tip precapilar, capilar și postcapilar sînt în general dilatate și cu hematii extravazate în jurul lor. Se văd numeroase macrofage încărcate cu resturi eritrocitare și cu pigmenti hemoglobinici. Reacția histochimică pentru fier este pozitivă. Nu se văd decât rare imagini de mobilizare celulară.

Colorația cu albastru de toluidină evidențiază o dispariție aproape totală a mastocitelor din țesutul conjunctiv perivascular și subpleural și migrarea lor în pereții alveolari. La acest nivel, ele suferă un proces de mastocitoclazie, cu răspîndirea în jurul celei, a granulelor metacromatice.

2. Animalele injectate cu fenergan și supuse apoi acțiunii fumului de tutun

Dozarea histaminei. Contracțiile obținute cu extrasul pulmonar de la cobaii supuși inhalatiilor de fum și injectați cu substanță antihistaminică sînt în 90% din cazuri mai mici decât ale martorului, media fiind de 11,21 cm (cobai supuși acțiunii fumului de tutun), față de 16,5 cm (martor), denotînd o scădere a cantității de histamină de la 30 la 12,2 μg pe gram de substanță pulmonară proaspătă.

Aspectul microscopic este mult mai apropiat de cel al animalelor martore (fig. 1, a și d), decât de cel al cobailor care au fost supuși fumului de tutun, fără să fie injectați cu antihistaminice.

C. LOTURILE SACRIFICATE DUPĂ 30 DE INHALAȚII

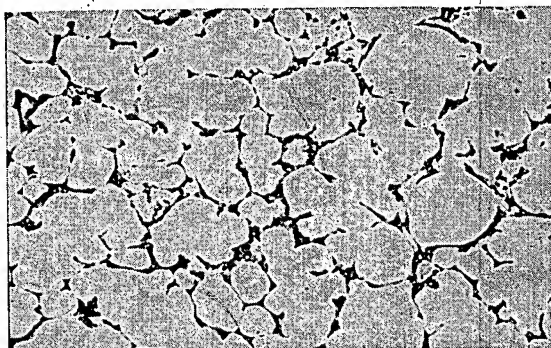
1. Animalele supuse acțiunii fumului de tutun

Dozarea histaminei. Rezultatele obținute la cobaii supuși la 30 de inhalatii cu fum de tutun sînt prezentate în tabelul nr. 3.

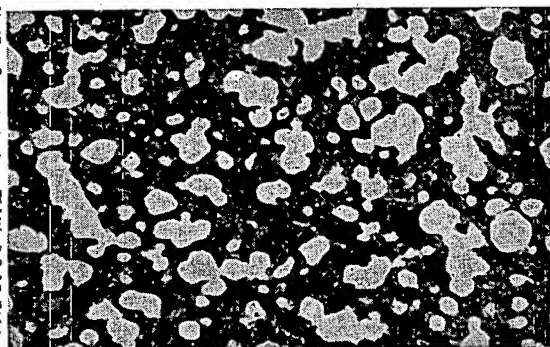
Aceste date arată clar că, în majoritatea cazurilor, contracțiile fragmentului intestinal sînt mai ample la cobaii supuși inhalatiilor de fum decât la martori. Cantitatea de histamină intrapulmonară este mult crescută, depășind cu 22,80 μg pe aceea constatată la martori.

Fig. 1. — Aspectul modificărilor microscopice ale parenchimului respirator la diferite loturi experimentale.

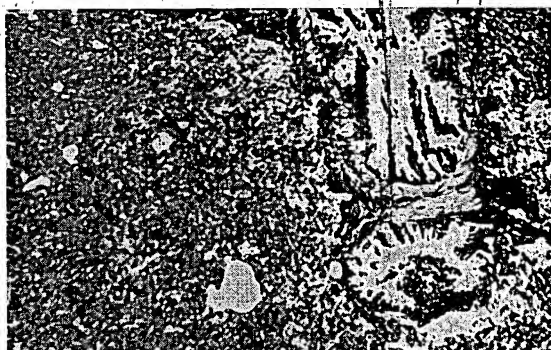
a. — Animal normal. b. — După 15-30 de inhalații cu fum de tutun. c. — După 60-90 de inhalații cu fum de tutun. d. — După 15-30 de inhalații cu fum de tutun, precedate de injectarea cu fenergan. e. — După 80-90 de inhalații cu fum de tutun, precedate de injectarea cu fenergan (colorație Van-Gieson, $\times 45$).



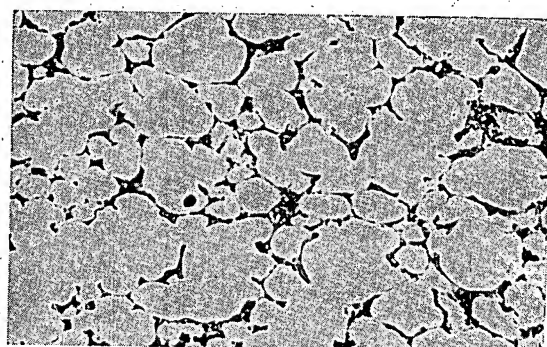
a)



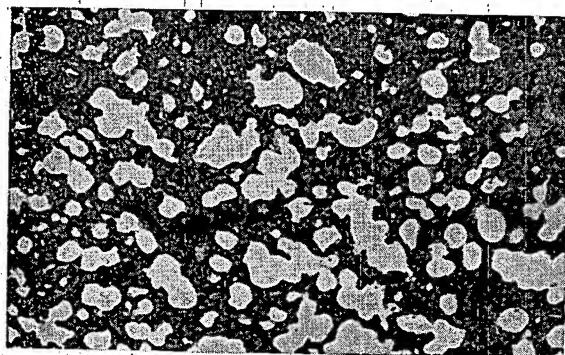
b)



c)



d)]



e)

Aspectul microscopic a fost descris amănunțit de noi într-o lucrare anterioară (2). El este dominat de îngroșarea pereților alveolari, cu apariția la acest nivel, a unui țesut de granulație, cu neoformație capilară.

Tabelul nr. 3

Lot	Nr.	Amplitudinea contractiei (cm)	Amplitudinea medie (cm)	Cantitatea medie de histamină (μg)
Animal martor	90	1,1	1,1	25,60
Animale supuse acțiunii fumului de tutun (30 de sedințe)	91	1,8	2,05	48,40
..	92	2,1		
..	93	2,4		
..	94	2,2		
..	95	2,35		
..	96	1,65		

Rețeaua de reticulină, în comparație cu cea a animalelor martore (fig. 2, a) prezintă o înmulțire evidentă a fibrelor și uneori o îngroșare a lor (fig. 2, b). Fibrele colagene par de asemenea mai groase, în special la nivelul tecilor peribronho-vasculare. Colorația cu albastru de toluidină indică absența sau inaparența mastocitelor, pe toată suprafața de secțiune a lobilor pulmonari.

2. Animalele injectate cu fenergan și supuse apoi acțiunii fumului de tutun

Dozarea histaminei. Se observă o scădere a cantității de histamină față de animalul martor, majoritatea contractiilor obținute cu extrasul pulmonar de la cobaii supuși la inhalatii și injectați cu fenergan fiind sub limita valorilor normale și corespunzând unei cantități medii de histamină de 14,6 μg, față de 48,40 μg, obținută la lotul corespunzător neinjectat cu antihistaminic.

Aspectul microscopic se caracterizează printr-o îngroșare redusă și discontinuă a pereților alveolari, care în unele locuri își mai păstrează încă aspectul normal.

Rețeaua de reticulină (fig. 2, d), de fibre colagene, precum și substanța fundamentală conjunctivă și mastocitele, sînt aparent normale.

D. LOTURILE SACRIFICATE DUPĂ 60 DE INHALAȚII

1. Animalele supuse acțiunii fumului de tutun

Dozarea histaminei. Cantitatea de histamină din plămîinii acestor cobai este mult crescută față de normal, după cum se poate vedea în tabelul nr. 4.

Tabelul nr. 4

Lot	Nr.	Amplitudinea contractiei (cm)	Amplitudinea medie (cm)	Cantitatea medie de histamină (μ g)
Animal martor	66	5,7	5,7	30
Animale supuse acțiunii fumului de tutun (60 de ședințe)	60	7,1	7,6	66,40
„	61	7,8		
„	62	8,6		
„	63	7,1		
„	64	7,4		
„	65	7,6		

În toate probele testate, contractiile obținute cu extrasul din plămîinul animalelor supuse acțiunii fumului de tutun sînt de amplitudine mai mare, avînd o medie de 7,6 cm și o cantitate de histamină de 66,40 μ g pe gram de țesut pulmonar, depășind cu 36,40 μ g limitele superioare ale normalului.

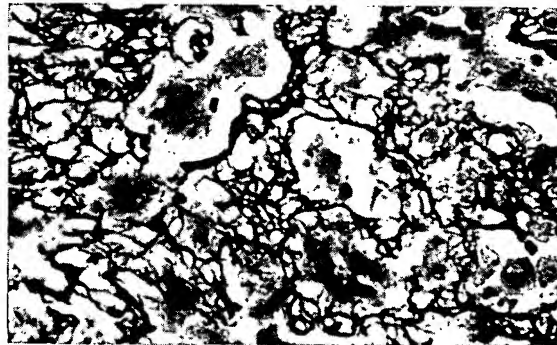
Aspectul microscopic este dominat, de asemenea, de îngroșarea pereților alveolari, făcînd să dispară parțial lumenele alveolare (fig. 1, c). Țesutul de granulație și neoformarea capilară devin și mai evidente.

Rețeaua de reticulină prezintă îngroșarea și înmulțirea masivă a fibrelor, constatîndu-se, în unele locuri, dispariția arhitectonice alveolare (fig. 2, c). Fibrele colagene din adventicea căilor aeriene și a vaselor sînt groase și alungite. Pe alocuri, apar fibre de collagen și în grosimea unor pereți alveolari. Reacția PAS devine pozitivă, cu o intensitate medie, în regiunile în care pereții alveolari conțin un exsudat, care dislocă aglomerările celulare.

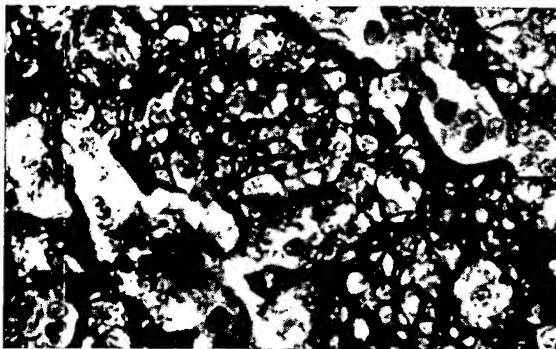
Colorația cu albastru de toluidină arată apariția metacromaziei în grosimea a numeroși pereți alveolari. Fibrele de reticulină, protoplasma

Fig. 2. — Aspectul modificărilor microscopice ale rețelei de reticulină la diferite loturi experimentale.

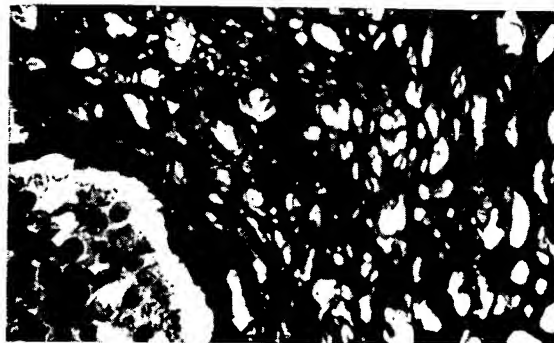
a. — Animal normal. b. — După 15-30 de inhalatii cu fum de tutun. c. — După 60-90 de inhalatii cu fum de tutun. d. — După 15-30 de inhalatii cu fum de tutun, precedate de injectarea cu fenergan. e. — După 60-90 de inhalatii cu fum de tutun, precedate de injectarea cu fenergan (colorație Gömöri, $\times 220$).



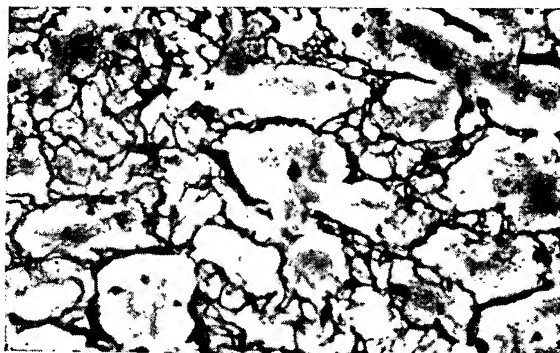
a)



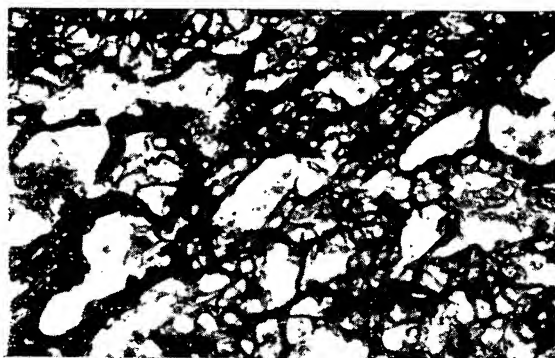
b)



c)



d)



e)

celulară și substanța intercelulară, precum și scheletul conjunctiv al alveolei, devin metacromatice. De asemenea colorația cu albastru de toluidină arată reapariția metacromaziei mastocitelor. Aceste celule, în număr mare, infiltrează în mod selectiv pereții alveolari și apar în cantitate mică în regiunile perivascularare și subpleurale.

2. Animalele injectate cu fenergan și supuse apoi acțiunii fumului de tutun

Dozarea histaminei. La aceste animale, cantitatea de histamină continuă să rămână scăzută, media fiind de 13,8 micrograme pe gram de țesut pulmonar, comparativ cu creșterea accentuată și progresivă constatată la animalele supuse numai acțiunii fumului de tutun, care au prezentat o medie de 66,40 μ g pe gram de țesut pulmonar.

Aspectul microscopic arată o îngroșare difuză a pereților alveolari de intensități analoge celor observate la animalele sacrificate după 30 de inhalatii cu fum de tutun, neinjectate cu antihistaminice (fig. 1, e). Se mai găsesc încă regiuni cu pereții alveolari de aspect neimodificat. Colorația cu albastru de toluidină indică lipsa metacromaziei în pereții alveolari, unde țesutul conjunctiv rămâne total necolorat. Mastocitele sînt aglomerate tot în regiunile perivascularare și subpleurale, ca și la animalele normale.

E. LOTURILE SACRIFICATE DUPĂ 90 DE INHALAȚII

1. Animalele supuse acțiunii fumului de tutun

Dozarea histaminei. La aceste animale se obțin valori de histamină mult mai importante decît la loturile precedente, astfel încît urmărind fenomenul în dezvoltarea sa, se observă o creștere progresivă a histaminei intrapulmonare cu 43—74 μ g peste limitele valorilor normale.

Amplitudinea contractiilor obținute cu extrasul pulmonar, de la cobaii, care au inhalat fum de tutun, depășește, în 96 % din cazuri, cu peste 1,5 cm, pe cea obținută cu extrasul martor, diferența între media amplitudinilor fiind de 3,76 cm. Aceste date pot fi urmărite în tabelul nr. 5.

Aspectul microscopic a fost descris amănunțit în lucrări anterioare (1), (2). El se caracterizează prin intensificarea la maximum a procesului de îngroșare a pereților alveolari, prin formare abundentă de țesut de granulație, cu neoformare capilară cu aspect sinusoidal, prin collagenizarea parțială a rețelei de reticulină și dezvoltarea unui țesut de scleroză care cuprinde, în afară de alveole și tecile peribronho-vasculare, și seroasa pleurală.

Procesul de scleroză apare sub două aspecte: a) prezența de fibre colagene groase, intens fucsinofile, care se întretaie în grosimea pereților alveolari, cu dispariția aproape totală a celulelor alveolare și b) depunerea de substanță colagenă nefibrilară, dispusă în mod uniform în grosimea pereților, cu transformare fibrocitară a celulelor alveolare.

Pe unele cîmpuri microscopice se văd numeroase imagini de formare a fibrelor colagene în țesutul de granulație, care conține rețele fine de

Tabelul nr. 5

Lot	Nr.	Amplitudinea contractiei (cm)	Amplitudinea medie (cm)	Cantitatea medie de histamină (μ g)
Animal martor	19	5,1	5,1	30
Animale supuse acțiunii fumului de tutun (90 de sedințe)	10	7,6	8,86	104,48
„	11	10,7		
„	12	6,9		
„	15	10,8		
„	16	8,3		
„	17	8,8		

fibrină. De asemenea se pot găsi numeroase aspecte de picnoză nucleară și degenerări celulare.

Reacția PAS rămâne pozitivă în numeroase locuri de formare a fibrelor colagene, datorită colorabilității unei părți a exsudatului și a fibrelor de reticulină, parțial colagenizate.

Colorația cu albastru de toluidină arată o reacție metacromatică a numeroase fibre conjunctive din regiunea subpleurală, precum și a rețelilor de reticulină din zonele de neoformare a fibrelor colagene și din pereții vasculari. În unii pereți alveolari sclerozați se văd mastocite mari, intens colorabile, cu halo periferic metacromatic întins în țesutul conjunctiv înconjurător.

2. Animalele injectate cu fenergan și supuse apoi acțiunii fumului de tutun

Dozarea histaminei. Cantitatea de histamină din plămîinii acestor animale continuă să rămînă scăzută, în medie 19,2 μ g pe gram de țesut pulmonar, față de lotul care nu a fost injectat cu antihistaminice, la care s-a constatat o creștere importantă a histaminei intrapulmonare, în medie 104,48 μ g pe gram de țesut pulmonar.

Aspectul microscopic este foarte variabil. Se văd îngroșări insulare ale pereților alveolari, în general de intensitatea celor observate la cobaii care au fost supuși la 30 de inhalații de fum de tutun, fără a li se administra antihistaminice. Rețeaua de reticulină prezintă regiuni mici de îngroșare și înmulțire a fibrelor, dar nu se văd imagini de colagenizare a acestora (fig. 2, e). Fibrele colagene din pereții vaselor și a căilor aeriene par nemo-

dificate. În zonele cu țesut de granulație, în pereții alveolari, se văd neoformări de fibre de aspect precolagen și depunerea unei substanțe slab fucsinofile. În aceste zone, reacția PAS este mai intensă la nivelul rețelei de reticulină, care prezintă și un anumit grad de metacromazie. Mastocitele sînt frecvente în regiunile peribronho-vasculare și subpleurale și se găsesc rar în pereții alveolari. Ele prezintă limite protoplasmatiche nete, iar țesutul conjunctiv din jurul lor nu este metacromatic.

Pe nici o secțiune nu se vede apariția unui țesut evident de scleroză, colorabil cu fucsină acidă.

DISCUȚII

Din cercetările noastre se desprind două rezultate mai importante și anume :

1. Sub acțiunea fumului de tutun se produce o creștere progresivă a cantității de histamină din plămîni, care ajunge după 3 luni, în momentul apariției ei nete și constante a leziunilor de scleroză, să depășească de 3—4 ori valorile medii normale.

2. Injectarea de fenegan, înaintea fiecărei inhalatii, a redus, în tot cursul experienței, cantitatea de histamină din plămîni la valori subnormale și a împiedicat apariția unor leziuni evidente de scleroză după 90 de ședințe de inhalatii cu fum de tutun. Prin acțiunea antihistaminicului se întîrzie și se reduce în intensitate dezvoltarea țesutului de granulație în grosimea pereților alveolari, transformarea fibrocitară a celulelor alveolare și collagenizarea fibrelor de reticulină.

Cercetările noastre experimentale ar demonstra deci că histamina joacă un rol important în patogenia sclerozei pulmonare tabagice. Ar apare deci ca justificată încercarea tratamentului cu antihistaminice la fumătorii tineri, la marii fumători, la tabagicii cu modificări respiratorii sau cu leziuni incipiente de scleroză pulmonară.

ГИСТАМИНОВЫЙ СКЛЕРОЗ ЛЕГКИХ

СООБЩЕНИЕ III. О РОЛИ ГИСТАМИНА В ПАТОГЕНЕЗЕ ТАБАЧНОГО СКЛЕРОЗА ЛЕГКИХ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Исследуя на 200 морских свинках роль гистамина в патогенезе табачного склероза легких, авторы установили следующее.

Ингаляция табачного дыма вызывает постоянное и прогрессивное увеличение количества гистамина в легких, а в течение 3-го месяца, когда развиваются явные склеротические поражения, это увеличение превосходит в 3—4 раза нормальные значения.

Введение фенергана перед каждой ингаляцией снижает количество гистамина в легких до величин ниже нормальных и явно препятствует развитию изменений, предшествующих образованию склеротических поражений, которые еще не появляются после 3 месяцев ингаляций. Противогистаминовый препарат препятствует в особенности развитию грануляционной ткани в альвеолярных стенках, миграции мастоцитов к альвеолярным стенкам и мастоцитоклазии на этом уровне, фиброцитарной трансформации альвеолярных клеток и коллагенизации ретикулиновой сети.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Картина микроскопических изменений дыхательной паренхимы у различных подопытных групп животных. *a* — норма; *b* — после 15—30 ингаляций табачного дыма; *c* — после 60—90 ингаляций табачного дыма; *d* — после 15—30 ингаляций табачного дыма при предварительном введении фенергана; *e* — после 30—90 ингаляций табачного дыма при предварительном введении фенергана. Окраска по Ван-Гизону. $\times 45$.

Рис. 2. — Картина микроскопических изменений ретикулиновой сети у различных подопытных групп животных. *a* — норма; *b* — после 15—30 ингаляций табачного дыма; *c* — после 60—90 ингаляций табачного дыма; *d* — после 15—30 ингаляций табачного дыма при предварительном введении фенергана; *e* — после 60—90 ингаляций табачного дыма при предварительном введении фенергана. Окраска по Гемери. $\times 220$.

LA SCLÉROSE PULMONAIRE HISTAMINIQUE

NOTE III. RÔLE DE L'HISTAMINE DANS LA PATHOGÉNIE DE LA SCLÉROSE PULMONAIRE TABAGIQUE

RÉSUMÉ

Des recherches effectuées sur 200 cobayes, afin d'élucider le rôle de l'histamine dans la pathogénie de la sclérose pulmonaire tabagique, ont fourni les données suivantes :

L'inhalation de fumée de tabac détermine une augmentation constante et progressive de la quantité d'histamine contenue dans le poumon ; pendant le 3^e mois, lorsque les lésions de sclérose sont manifestes, cette augmentation dépasse de 3 à 4 fois les valeurs normales.

L'injection de phénergan avant chaque inhalation réduit la quantité d'histamine pulmonaire à des valeurs inférieures au normal et retarde de manière évidente le développement des modifications qui précèdent la formation des lésions de sclérose, de sorte que ces dernières n'apparaissent pas même après 3 mois d'inhalations. L'antihistaminique empêche surtout le développement d'un tissu de granulation dans les parois alvéolaires, la migration des mastocytes vers les parois alvéolaires et la mastocytoclasie à ce niveau, la transformation fibrocytaire des cellules alvéolaires et la transformation collagène du réseau de réticuline.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Aspect des modifications microscopiques du parenchyme respiratoire chez différents lots expérimentaux : *a*) animal normal ; *b*) après 15 à 30 inhalations de fumée de tabac ; *c*) après 60 à 90 inhalations de fumée de tabac ; *d*) après 15 à 30 inhalations de fumée

de tabac précédées d'une injection de phénergan ; e) après 30 à 90 inhalations de fumée de tabac, précédées d'une injection de phénergan (coloration de Van Gieson, 45 \times).

Fig. 2 — Aspect des modifications microscopiques du réseau de réticuline chez différents lots expérimentaux : a) animal normal ; b) après 15 à 30 inhalations de fumée de tabac ; c) après 60 à 90 inhalations de fumée de tabac ; d) après 15 à 30 inhalations de fumée de tabac, précédées d'une injection de phénergan ; e) après 60 à 90 inhalations de fumée de tabac, précédées d'une injection de phénergan (coloration de Gömöri, 220 \times).

BIBLIOGRAFIE

1. Lupu N. Gh., Velican C. și Oargă I., Bul. științ. Acad. R.P.R., Secțiunea de științe medicale, 1951, t. III, nr. 3, p. 777.
2. Lupu N. Gh. și Velican C., *Pneumoconiozele neprofesionale*, Ed. Acad. R.P.R., 1955.

SCLEROZA PULMONARĂ HISTAMINICĂ

NOTA IV. CERCETĂRI DE HISTOCHIMIE *)

DE

ACADEMICIAN N. GH. LUPU, C. VELICAN, M. GOCIU și V. MIHAI

În note anterioare prezentate în cadrul aceleiași teme (1), (2), am arătat că înaintea apariției procesului de scleroză pulmonară histaminică, se produce în plămîn o acumulare de substanță compactă metacromatică și PAS pozitivă. Această substanță pare a juca un rol important în formarea țesutului de scleroză.

În lucrarea de față am căutat să punem în evidență anumite caracteristici histochimice ale acestei substanțe.

MATERIAL ȘI METODĂ

S-a lucrat pe loturi de cobai injectați intrapulmonar cu histamină sau supuse la fum de tutun, după tehnicile descrise în notele anterioare (1), (2).

Investigațiile au fost concentrate în special asupra loturilor sacrificate la 60 de zile, loturi la care s-a constatat depunerea cea mai însemnată de substanță metacromatică și PAS pozitivă.

S-au întrebuințat următoarele tehnici: PAS; acetilare urmată de reacție PAS, acetilare urmată de tratare cu hidroxid de potasiu și reacție PAS, digestii cu pepsină, tripsină, diastază, fiecare urmate de reacție PAS, extracții cu hialuronidază urmate de reacție PAS, carmin Best înainte și după extracții cu diastază, albastru de toluidină, albastru de toluidină după extracții cu pepsină, tripsină, hialuronidază și reacția Millon.

Tehnicile de histochimie enumerate au fost efectuate după indicațiile din tratatul de histochimie al lui P e a r s e (3).

*) Comunicare prezentată la Institutul de terapeutică al Academiei R.P.R., în ședința din 20 ianuarie 1958.

REZULTATE

Substanța compactă depusă în pereții alveolari, în fazele premergătoare apariției procesului de scleroză, prezintă o reacție PAS pozitivă (fig. 1), iar la albastru de toluidină este metacromatică (fig. 3).

Făcând diferite reacții histochemice, am obținut următoarele rezultate :

— Prin efectuarea reacției PAS după acetilare prealabilă, dispăre de pe secțiuni culoarea roșie-violetă a substanței depuse (fig. 2), rămânând colorate numai membranele bazale ale bronhiilor și vaselor. Această dispărire este prevenită prin tratarea secțiunilor după acetilare cu o soluție diluată de hidroxid de potasiu.

— După digestii cu pepsină și tripsină și apoi colorare prin tehnica PAS, nu se observă în general modificări importante față de secțiunile martore.

— După extracția cu hialuronidază, reacția PAS dă rezultate asemănătoare cu acelea de pe lamele netratate cu această enzimă.

Efectuând aceleași tehnici și colorând ulterior secțiunile cu albastru de toluidină, am obținut următoarele rezultate :

— După digestia cu pepsină, substanța depusă în pereții alveolari, în mod obișnuit metacromatică la albastru de toluidină, dispăre, rămânând celulele foarte net conturate (fig. 4). Mastocitele din regiunile perivascularare și subpleurale rămân intens metacromatice. Fibrele de collagen matur suferă o umflare și devin slab metacromatice. Pe lamele martore, aceste fibre au un diametru mai mic și nu sînt metacromatice.

— După extracții cu hialuronidază și apoi colorare cu albastru de toluidină, rezultatele sînt asemănătoare cu cele observate după digestia cu pepsină. Substanța metacromatică dispăre și după aplicarea acestei enzime (fig. 5). Nu se observă însă nici o acțiune asupra collagenului.

— Digestia cu tripsină nu pare a modifica substanța metacromatică.

— Colorațiile cu carmin Best, înainte și după extracții cu diastază, au dat rezultate negative. De asemenea, reacția Millon a fost negativă pe toate secțiunile.

DISCUȚII

Prin reacția PAS se colorează în general substanțele care conțin în compoziția lor grupări 1 : 2 glicol. Pe lângă acestea, mai există o serie de substanțe care sînt oxidate de acidul periodic și apoi pot fi colorate cu reactivul Schiff. Pentru a mări specificitatea reacției și pentru a preciza compoziția carbohidrată a substratului, se acetilează preparatul, metodă prin care se blochează grupele glicolice și astfel reacția PAS devine negativă pentru substanțele care sînt alcătuite din hidrați de carbon. Dacă secțiunile sînt tratate după acetilare cu o soluție diluată de hidroxid de potasiu, grupările glicolice sînt deblocate și reacția PAS redevine pozitivă.

Din rezultatele descrise reiese că substanța compactă depusă în pereții alveolari, în faza premergătoare apariției procesului de scleroză,

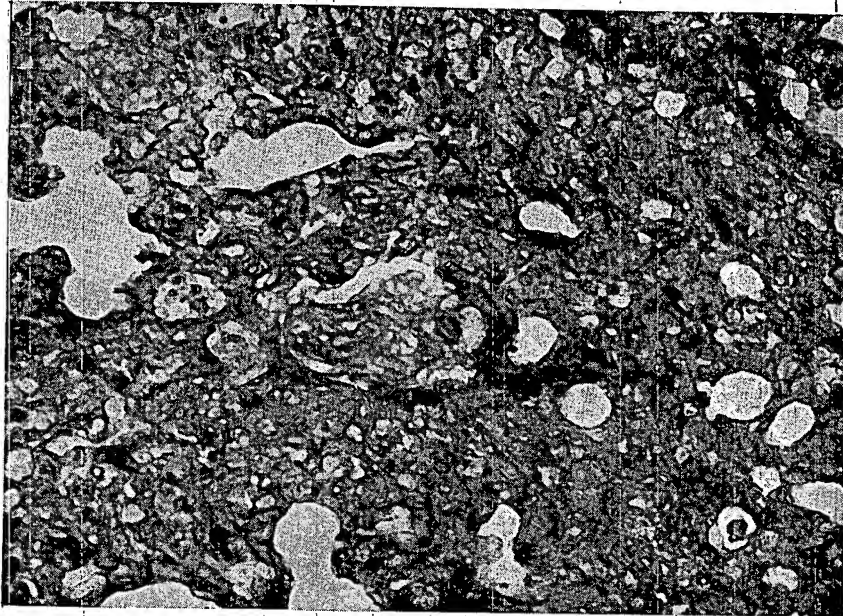


Fig. 1. — Plămîn de cobai sacrificat după 60 de inhalații cu fum de tutun. Se observă depuneri mari de substanță PAS pozitivă în pereții alveolari (reacție PAS, $\times 220$).

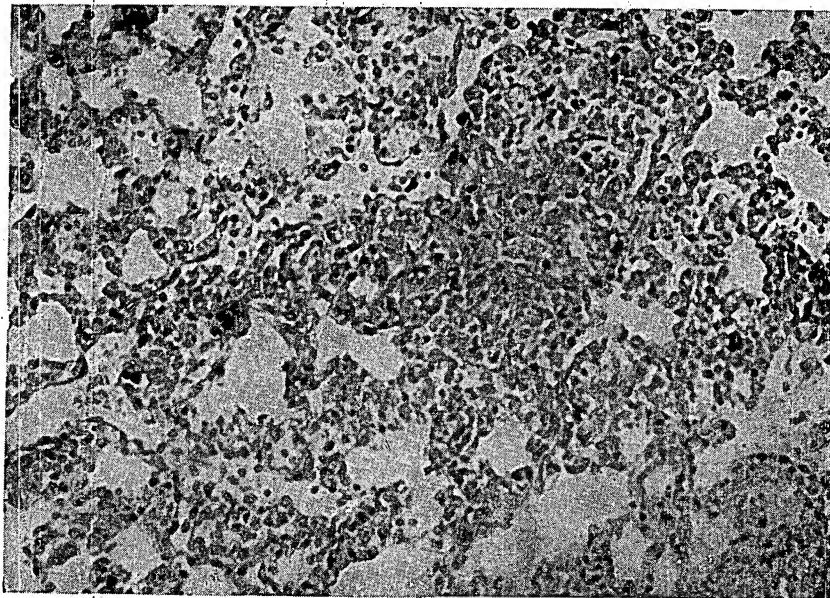


Fig. 2. — Plămîn de cobai sacrificat după 60 de inhalații cu fum de tutun. După acetilarea preparatului substanța depusă în pereții alveolari nu se mai colorează cu reacția PAS (acetilare urmată de reacția PAS, $\times 220$).

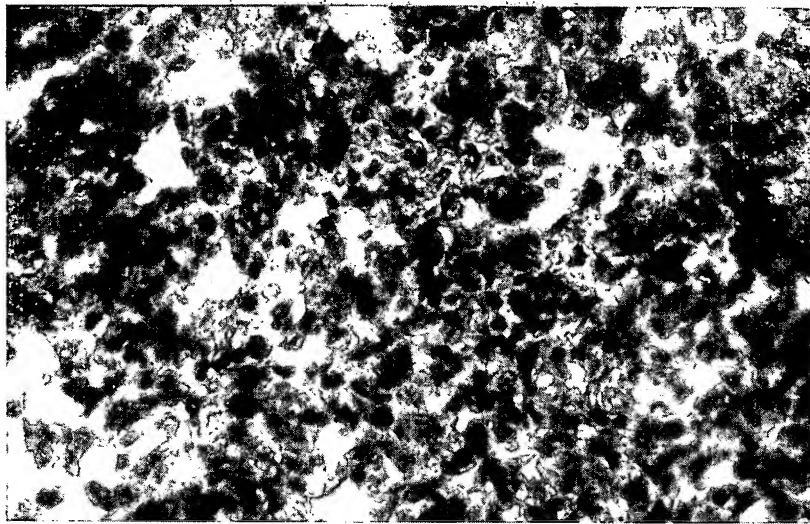


Fig. 3. — Plămîn de cobai sacrificat după 60 de inhalații cu fum de tutun. În pereții alveolari se observă depunerea unei substanțe amorse, metacromatică la albastru de toluidină (colorație cu albastru de toluidină, $\times 440$).

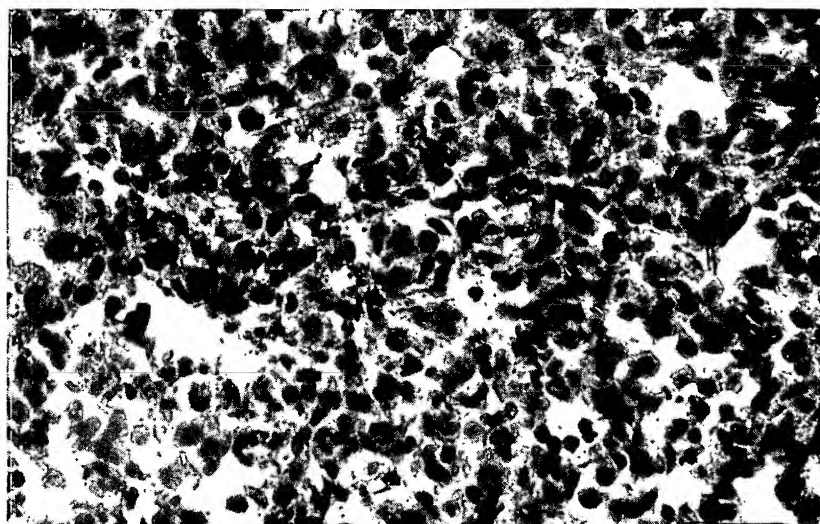


Fig. 4. — Plămîn de cobai sacrificat după 60 de inhalații cu fum de tutun. După digestia cu pepsină, substanța depusă în pereții alveolari nu se mai colorează metacromatic cu albastru de toluidină (colorație cu albastru de toluidină, $\times 440$).

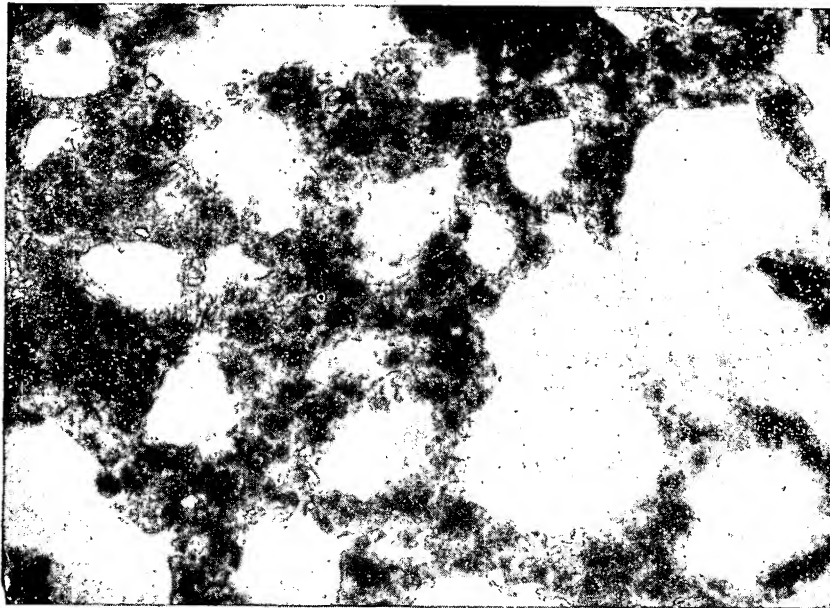


Fig. 5. — Plămîn de cobai sacrificat după 60 de inhalații cu fum de tutun. După extracție cu hialuronidază, substanța depusă în pereții alveolari nu se mai colorează metacromatic cu albastru de toluidină (colorație cu albastru de toluidină, $\times 440$).

este predominant de natură carbohidrată, deoarece reacția PAS este împiedicată prin acetilarea prealabilă a preparatului. Prezența unei proteine în această substanță nu pare a influența apariția reacției PAS, deoarece după digestia cu pepsină și tripsină, rezultatele au fost asemănătoare cu cele obținute pe preparatele martore.

Reacția metacromatică la albastru de toluidină este înlăturată prin acțiunea hialuronidazei, fapt care confirmă natura carbohidrată a substanței pe care o studiem și arată predominanța acidului hialuronic în alcătuirea ei.

Faptul că această substanță rămâne PAS pozitivă după extracția cu hialuronidază, nu modifică concluziile de mai sus, deoarece s-a dovedit prin experiențe *in vitro* că acidul hialuronic își pierde metacromazia după tratare cu hialuronidază, continuând însă să se coloreze în roșu-violet cu reacția PAS (3).

Amintim că, în lucrări anterioare, Hunt a demonstrat apariția unei substanțe amorfe metacromatice, care premerge formarea țesutului de granulație. Acest material amorf pare a fi alcătuit în mare majoritate de acid hialuronic, după cercetările histochimice ale lui Persson.

Surprinzătoare este însă acțiunea pepsinei, foarte asemănătoare cu cea a hialuronidazei, care după cum am arătat, duce la dispariția metacromaziei substanței depuse în pereții alveolari. Pepsina acționează în mod selectiv asupra proteinelor și în special asupra varietăților nehistonice care conțin triptofan. În nici un caz nu se poate admite că lucrează direct asupra acidului hialuronic. Probabil că acest acid este combinat cu o proteină, fiind vorba de un complex mucopolizaharid-proteină, care poate fi desfăcut de ambele enzime utilizate.

Prin reacții suplimentare am văzut că substanța depusă în pereții alveolari nu conține glicogen, deoarece colorațiile cu carmin Best, ca și extracțiile cu diastază, au dat rezultate negative.

Reacția Millon, care de asemenea a dat rezultate constant negative, a indicat că proteinele care iau parte la constituția substanței cercetate nu conțin tirozină.

Din cercetările noastre de histochimie rezultă că substanța amorfă depusă în pereții alveolari, în faza premergătoare formării procesului de scleroză histaminică, este alcătuită în special dintr-un complex acid hialuronic-proteină.

Acidul hialuronic reprezintă cea mai mare parte a acestui complex, ceea ce ne îndreptățește să presupunem că ar fi substanța care joacă rolul cel mai important în favorizarea și apariția procesului de scleroză.

CONCLUZII

Am cercetat natura histochimică a substanței amorfe care apare în grosimea pereților alveolari înaintea formării procesului de scleroză histaminică pe baza următoarelor tehnici: PAS, acetilare urmată de PAS, acetilare urmată de tratare cu hidroxid de potasiu și reacție PAS, digestii cu pepsină, tripsină, diastază, fiecare urmate de reacție PAS, extracții

cu hialuronidază urmate de reacție PAS, carmin Best înainte și după extracția cu diastază, albastru de toluidină, albastru de toluidină după extracției cu pepsină, tripsină, hialuronidază și reacția Millon.

Aceste tehnici au demonstrat natura mucopolizaharidică a acestei substanțe, care este alcătuită în cea mai mare parte din acid hialuronic legat de o proteină cu triptofan, care nu conține tirozină și nu este digerată de tripsină.

ГИСТАМИНОВЫЙ СКЛЕРОЗ ЛЕГКИХ

СООБЩЕНИЕ IV. ГИСТОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Авторы исследовали гистохимическую природу аморфного вещества, появляющегося в толще альвеолярных стенок до развития процесса гистаминового склероза. Они пользовались следующими методами: реакцией ШИК, ацелированием с последующим применением реакции ШИК, ацелированием с последующей обработкой едким калием и применением реакции ШИК, перевариванием пепсином, трипсином, диастазой, каждое с последующей реакцией ШИК, вытяжками с гиалуронидазой с последующей реакцией ШИК, кармином Беста до и после вытяжки с диастазой, толуидиновым синим, толуидиновым синим после вытяжек с пепсином, трипсином, гиалуронидазой, реакцией Миллона.

При помощи этих методов авторы доказали мукополисахаридную природу исследуемого вещества, состоящего главным образом из гиалуроновой кислоты, связанной с белком, содержащим триптофан, не содержащим тирозин и не перевариваемым трипсином.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Легкое морской свинки, убитой после 60 ингаляций табачного дыма. Крупные накопления ШИК-положительного вещества в альвеолярных стенках. Реакция ШИК. $\times 220$.

Рис. 2. — Легкое морской свинки, убитой после 60 ингаляций табачного дыма. После ацелирования препарата вещество, отложившееся в альвеолярных стенках, больше не окрашивается реакцией ШИК. Ацелирование с последующей реакцией ШИК. $\times 220$.

Рис. 3. — Легкое морской свинки, убитой после 60 ингаляций табачного дыма. В альвеолярных стенках скопление аморфного вещества, окрашивающегося метакроматически толуидиновым синим. Окраска толуидиновым синим. $\times 440$.

Рис. 4. — Легкое морской свинки, убитой после 60 ингаляций табачного дыма. После обработки пепсином вещество, отложившееся в альвеолярных стенках, больше не окрашивается метакроматически толуидиновым синим. Окраска толуидиновым синим. $\times 440$.

Рис. 5. — Легкое морской свинки, убитой после 60 ингаляций табачного дыма. После вытяжки гиалуронидазой вещество, отложившееся в альвеолярных стенках, больше не окрашивается метакроматически толуидиновым синим. Окраска толуидиновым синим. $\times 440$.

LA SCLÉROSE PULMONAIRE HISTAMINIQUE

NOTE IV. RECHERCHES D'HISTOCHIMIE

RÉSUMÉ

La nature histochimique de la substance amorphe, qui apparaît dans l'épaisseur des parois alvéolaires, avant la production du processus de sclérose histaminique, a été étudiée à l'aide des techniques suivantes : PAS, acétylation suivie de PAS, acétylation suivie de préparation à l'hydroxyde de potassium et réaction PAS, digestions aux pepsine, trypsine et diastase, chacune suivie de réaction PAS, extraction à l'hyaluronidase suivie de réaction PAS, carmin Best avant et après l'extraction à la diastase, bleu de toluidine, bleu de toluidine après des extractions aux pepsine, trypsine, hyaluronidase, réaction de Millon.

Ces réactions ont démontré la nature mucopolysaccharidique de cette substance, dont la majeure partie est constituée d'acide hyaluronique lié à une protéine à tryptophane, qui ne contient pas de tyrosine et n'est pas digérée par la trypsine.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Poumon de cobaye sacrifié après 60 inhalations de fumée de tabac. Forts dépôts de substance PAS positive dans les parois alvéolaires (réaction PAS, 220 \times).

Fig. 2. — Poumon de cobaye sacrifié après 60 inhalations de fumée de tabac. Après acétylation de la préparation, la substance déposée dans les parois alvéolaires n'est plus colorable par la réaction PAS (acétylation, puis réaction PAS, 220 \times).

Fig. 3. — Poumon de cobaye sacrifié après 60 inhalations de fumée de tabac. Dans les parois alvéolaires, on observe des dépôts de substance amorphe métachromatique au bleu de toluidine (coloration au bleu de toluidine, 440 \times).

Fig. 4. — Poumon de cobaye sacrifié après 60 inhalations de fumée de tabac. Après la digestion à la pepsine, la substance déposée dans les parois alvéolaires ne prend plus une coloration métachromatique au bleu de toluidine (coloration au bleu de toluidine, 440 \times).

Fig. 5. — Poumon de cobaye sacrifié après 60 inhalations de fumée de tabac. Après extraction à l'hyaluronidase, la substance déposée dans les parois alvéolaires ne prend plus une coloration métachromatique au bleu de toluidine (coloration au bleu de toluidine, 440 \times).

BIBLIOGRAFIE

1. Lupu N. Gh., Velican C., Gociu M. și Racoveanu C., *Scleroza pulmonară histaminică. II. Despre modificările tardive ale parenchimului respirator sub acțiunea histaminei*, Probleme de terapie, 1958, vol. IX, nr. 1, p. 97.
2. Lupu N. Gh., Velican C., Racoveanu C. și Gociu M., *Scleroza pulmonară histaminică. Nota III. Despre rolul histaminei în patogenia sclerozei pulmonare tabagice*, acest volum, p. 17.
3. Pearse Everson A. G., *Histochemistry*, Londra, Churchill, 1954.

MODIFICĂRI ALE APARATULUI URINAR DUPĂ INTERVENȚII GINECOLOGICE *)

DE

ACADEMICIAN N. HORTOLOMEI, C. GEORGESCU, CORNELIA GĂBREANU
și M. STĂNCESCU

Intervențiile chirurgicale în afecțiunile ginecologice pot produce o serie de perturbații la nivelul aparatului urinar, a căror frecvență nu este neglijabilă.

Considerăm că subiectul merită un studiu mai amănunțit, în lumina datelor noi de fiziopatologie a aparatului urinar.

Într-un trecut nu prea îndepărtat, chirurgii și urologii s-au preocupat mai mult de rezolvarea accidentelor acute ale histerectomiei și ale celorlalte intervenții ginecologice. Plăgile ureterale și vezicale și-au găsit rezolvarea în intervenții cu caracter paliativ sau curativ.

Obiectul lucrării de față îl formează o serie de cercetări în legătură cu complicațiile îndepărtate ale chirurgiei ginecologice.

Se cunosc astăzi multiple modificări ale aparatului urinar, care apar după histerectomie, evidențiate clinic prin dureri lombare, datorite dilatației căilor urinare.

Cauza acestor modificări este un obstacol format dintr-un țesut fibros, care comprimă sau strangulează ureterul în porțiunea pelviană. În afară de tulburările cu caracter acut, mai există modificări morfo-funcționale, a căror existență se traduce clinic prin semne minore. Depistarea acestora și a cauzelor care le produc — cauze care se situează la nivelul aparatului urinar — pune bolnavul la adăpostul unor complicații, care pot merge pînă la insuficiența renală.

În cazurile observate, am analizat dacă perturbațiile apărute la nivelul aparatului urinar nu au putut exista și independent de intervenția chirurgicală practică în sfera genitală. Precizăm că nici una din bolnavele luate în discuție în prezenta lucrare nu a fost operată în prim timp în clinica noastră.

*) Comunicare prezentată la Institutul de terapeutică al Academiei R.P.R., în ședința din 3 martie 1958.

Radiologic, modificările decelate în observațiile noastre constau în dilatații segmentare sau extinse la întreg arborele urinar superior. Nimic nu ne dovedește, la prima impresie, că aceste modificări sînt provocate de o intervenție ginecologică. Mai mult chiar, modificări de acest gen pot fi descoperite întîmplător la femei, care n-au manifestat niciodată vreo tulburare subiectivă din partea aparatului urinar.

În timpul sarcinei mai ales, precum și în cursul unor afecțiuni genitale inflamatorii, pot apărea frecvent modificări la nivelul aparatului urinar. Caracteristica acestor manifestări constă în faptul că dispar spontan în urma tratamentului medical al afecțiunii care le-a provocat.

Unul din noi a prezentat, în cadrul Societății de urologie, o lucrare referitoare la modificările urinare în cursul inflamațiilor ginecologice ¹⁾.

În susținerea punctului nostru de vedere, că intervenția chirurgicală în sfera genitală constituie cauza unor tulburări urinare tardive, aducem următoarele argumente :

1) Obstacolul descoperit urografie și verificat în cursul reintervenției — pentru suprimarea acestuia — este situat de regulă la nivelul pelvisului.

2) În cadrul traiectului ureterului pelvian, sînt interesate de compresie, în mod constant două puncte : la nivelul ligamentului lombo-ovarian, unde vasele utero-ovariene se află în raport direct cu ureterul și în baza ligamentelor largi.

3) În intervențiile limitate la una din anexe, modificările urinare se situează pe arborele urinar de aceeași parte.

Prezentăm trei din cele 11 observații ale noastre, care ilustrează obiectul lucrării de față.

Observația nr. 1. Bolnava M. E., în vîrstă de 37 de ani, se internează în clinică pentru dureri în regiunea lombară dreaptă, crize dureroase de tipul colicii nefretice.

Din antecedente, notăm o anexectomie dreaptă cu 3 ani în urmă.

Examen clinic : rinichiul drept mărit de volum, dureros. Examen de laborator : în urină frecvente hematii, leucocite în masă. Urocultura : s-au dezvoltat colibacili sensibili la cloromicetină. Urografia : funcție secretorie renală de ambele părți, funcție excretorie întîrziată de partea dreaptă, unde se observă punji caliciale dilatate, în retenție. De partea stîngă eliminare bună, fără stază. Pielografia dreaptă : dilatație hidronefrotică și dilatație cu atonie a pereților ureterului lombar și iliac.

Observația nr. 2. Bolnava I.M., în vîrstă de 53 de ani, se internează pentru dureri în regiunea lombară, cefalee și piurie.

Examen clinic : rinichi mare de partea dreaptă, sensibil. Examen de laborator : dilatație hidronefrotică de gradul al II-lea de partea dreaptă, dilatație cu atonie a ureterului de aceeași parte. Absența opacifierii ureterului pelvian. Cistoscopie : obstacol ureteral la 2 cm de orificiul vezical. Intervenția chirurgicală, în ambele cazuri, a constat în degajarea ureterului pelvian dintr-o masă de țesut scleros, operație care s-a efectuat cu dificultăți. Postoperator, bolnava din observația nr. 2 a făcut o fistulă urinară, care s-a închis după 20 de zile, prin lăsarea unei sonde ureterale *à demeure*.

Observația nr. 3. Bolnava C.A., în vîrstă de 61 de ani, este internată în clinică în stare subcomatoasă, cu agitație, febră 39°, anurie. Cistoscopia ne arată o stenoză ureterală bilaterală la 2—3 cm de orificiul vezical.

¹⁾ G. Olănescu și C. Georgescu, *Modificări urinare în afecțiuni ginecologice*, comunicare prezentată la Societatea de urologie, 1941.

Intervenția chirurgicală a constat în nefrotomie bilaterală pentru uro-pionefroză. Bolnava a sucombat la 48 de ore după intervenție.

Examen necropsic : ambele uretere pelviane stenozate de o masă scleroasă, care le comprima și în același timp le proiecta mult înainte. Disecția țesutului scleros liberează ureterele, care au calibrul redus permițând catetizarea cu un stilet foarte subțire.

CONSIDERAȚII ASUPRA MODIFICĂRILOR MORFOLOGICE ALE APARATULUI URINAR

Modificările morfologice se situează la nivelul bazinetului, al ureterului și mai rar la vezică.

MODIFICĂRILE BAZINETULUI

La nivelul bazinetului, perturbațiile sînt constituite de dilatații de toate gradele. Ca situație, la 9 din 11 bolnave examinate, leziunile erau localizate pe partea dreaptă. Predilecția acestei localizări în dreapta nu este un fapt întîmplător, fiind cunoscuți diverși factori anatomici care concură la aceasta.

Dilatația variază de la hidronefroză de gradul al II-lea pînă la uretero-hidronefroză de gradul al III-lea cu absență funcțională, parenchimul renal fiind redus la o coajă subțire care alcătuiește peretele cavității renale.

Considerăm interesant de menționat faptul că gradul stenozei sau compresiunii nu condiționează un grad corespunzător de distensie al cavității pielice. Desigur că în afară de obstacolul anatomic, cel puțin în aceste cazuri, contează într-o largă măsură spasmul supraadăugat.

Cotlorđa, în cadrul unui studiu recent asupra distensiilor pielice, afirmă că în cazurile în care preoperator a existat un grad de distensie renală, după intervenția în zona genitală, în anumite condiții, leziunea evoluează rapid către hidro-pionefroză sau uro-pionefroză.

În cazurile cu dilatații importante, pe urografii se mai observă :

a) o ascensiune a joncțiunii pelo-ureterale ;

b) o convexitate mai proeminentă a marginii superioare interne a bazinetului (dos de cămilă).

În afară de aceste modificări pielice uniforme, semnalăm, în unul din cazurile noastre, o dilatație mai marcată a două din cele trei calice. Desigur, calicele inegale trebuie puse pe seama unor leziuni inflamatorii preexistente, a căror intensitate a condiționat distensia calicială inegală într-o fază incipientă a complicației urinare. Menționăm că, pentru descrierea unor modificări morfologice fine ale bazinetului, este necesară urografia cu compresiunea ureterului.

MODIFICĂRILE URETERULUI

În raport cu localizarea leziunilor, trebuie să considerăm ureterul în cele două segmente : lombar și pelvian.

În regiunea lombară, modificarea cea mai frecventă este dilatația. Aceasta, în două cazuri, a îmbrăcat aspectul fuziform, cu o gîtuire la nivelul

strîmtorii superioare. La alte trei bolnave, dilatația lombară se prelungea, fără linie de demarcație, cu cea pelviană. Un fapt de observație frecventă este proiecția traiectului ureteral în afară. Într-un caz, am observat dilatația cu aspect sinuos a ureterului.

În porțiunea pelviană, modificările ureterului ca volum și poziție sînt mai variate. În observațiile noastre, dilatația a fost găsită cel mai frecvent. În două observații, în care urografia ne arată o absență de umplere, la intervenția chirurgicală, s-a constatat un ureter atît de strîngut, încît cu greu permitea catetizarea cu o sondă foarte subțire.

În timpul unei intervenții pentru degajarea ureterului, la o bolnavă care prezenta fenomene grave de insuficiență renală, la cîțiva ani după o histerectomie, unul din uretere era înglobat într-o masă de țesut scleros și proiectat mult anterior. Celălalt ureter era deplasat la 2—3 cm în afară de către un țesut cicatricial de același aspect.

Aspectul sinuos, moniliform, unilateral a fost găsit o singură dată, la o bolnavă căreia i s-a făcut o histerectomie, cu doi ani în urmă, pentru un adenocarcinom al colului uterin.

Avînd în vedere aspectul și frecvența leziunilor — la nivelul celor două segmente urinare — remarcăm faptul că modificările sînt mai des întîlnite la nivelul bazinetului. Noi socotim că doi factori contribuie la această lipsă de paralelism în frecvență :

1. Elementul anatomic datorită căruia rezistența la distensie este mai mare la ureter.
2. Atingerile inflamatorii discrete anterioare, care sînt localizate mai ales la nivelul bazinetului.

Desigur, ne gîndim la pielitele banale. Modificările vezicale, decelate prin cistografie nu prezintă o importanță deosebită, întrucît sînt foarte rare și constau în deformații localizate, fără răsunet asupra funcției vezicii.

La una din bolnavele studiate de noi, vezica se prezenta la cistografie cu cornul de partea dreaptă tras în afară. Cistoscopiile, executate sistematic la toate bolnavele, nu au indicat modificări ale mucoasei sau ale orificiilor ureterale.

ASPECTUL CLINIC

Tulburările subiective manifestate de bolnavele noastre au îmbrăcat două forme :

1. Dureri cu aspect de colică renală, care au necesitat spitalizare.
2. Dureri vagi, lombare sau abdominale.

Subliniem că intensitatea semnelor clinice nu a fost în general proporțională cu gradul leziunilor căilor urinare. Astfel, o bolnavă suferea de șapte ani de dureri sub formă de colici renale. Urografia ne-a arătat o hidronefroză de gradul I. În altă observație la o bolnavă, care deși prezenta o hidronefroză de gradul al III-lea, tulburările se reduceau la o jenă în hipocoondrul drept. Bolnava s-a sesizat mai mult de deformația abdomenului.

Crizele dureroase pot îmbrăca și alte aspecte. La una din bolnavele noastre, durerea abdominală a fost diagnosticată ca durere veziculară, pentru care a fost tratată doi ani. După acest interval, la o nouă criză, s-a intervenit considerându-se că este vorba de o apendicită acută. Post-operator, o hematurie a atras atenția asupra leziunii renale. Durerile abdominale, cu aceste caractere nespecifice, traduc, poate, suferința ureterului lombar.

În afară de durerile sub formă de crize cu caracter renal sau nespecific, bolnavele pot prezenta semne minore. În această categorie sînt de menționat dureri vagi lombare unilaterale, fără irradiații.

Acest tip de durere — necaracteristică — se întâlnește destul de frecvent în clinică în diferite afecțiuni. În aceste cazuri, antecedentele bolnavei constituie o indicație pentru necesitatea examenului radiologic, care singur ne evidențiază leziunea minoră.

Printre alte manifestări subiective frecvente, am notat dureri pelviene sub formă de tracțiune, de jenă sau de greutate. Sîntem obișnuți să atribuim aceste tulburări altor cauze decît celor reale: o cervicită pe col restant, celulite pelviene cronice, parametrite reziduale etc. În aceste cazuri, de asemenea, numai urografia ne poate preciza cauza adevărată.

Tulburările clinice menționate apar într-o perioadă în care modificările morfo-funcționale sînt minore. Toate aceste modificări se pot complica de infecții secundare, care pot merge pînă la pînefroză uni- sau bilaterală, cu insuficiență renală gravă.

Una din observațiile noastre subliniază această afirmație. O bolnavă histerectomizată pentru un fibrom uterin, cu cinci ani în urmă, este internată cu stare septicemică și cu fenomene de insuficiență renală. Explorările clinice ne arată o distensie discretă bilaterală prin obstacol ureteral. La intervenție se găsesc ureterele proiectate anterior de către o masă scleroasă, care le strangulează în același timp. În asemenea cazuri, desigur, semnele de infecție urinară și insuficiență renală trec pe primul plan.

De altfel, sînt cunoscute pielitele colibacilare cu distensie, care apar după histerectomie.

Din studiul manifestărilor clinice, rămîn de discutat două probleme:

- 1) Data apariției modificărilor morfo-funcționale urinare.
- 2) Raportul dintre aspectul radiologic și manifestarea clinică.

Debutul leziunilor este uneori precoce. În trei din observațiile noastre, tulburările au început la 4—6 luni după intervenție. În alte cazuri, tulburările au apărut mult mai tardiv, după 5—7 ani. Referitor la data apariției modificărilor morfo-funcționale, socotim că ar putea să contribuie doi factori:

- 1) Importanța obstacolului mecanic sau funcțional.
- 2) O leziune anterioară a căilor urinare, care a fost agravată de intervenția chirurgicală.

Este cunoscut faptul că leziunile de pielită aduc atingeri de diferite grade ale musculaturii pelo-ureterale. Desigur ar fi interesantă o statistică a frecvenței leziunilor urinare după histerectomie sau după alte intervenții asupra organelor genitale feminine.

Privitor la raportul dintre expresia clinică a tulburărilor morfo-funcționale și aspectul radiologic, subliniem faptul că distensiile mari pielo-caliciale nu se însoțesc de dureri violente.

Această lipsă de paralelism între leziunea anatomo-patologică și simptomele subiective a fost subliniată de Petit și, mai recent, de Cotlor da, fără a-i da o explicație fiziopatologică.

Din anamneza bolnavilor noștri rezultă că durerea renală, sub formă de colică sau cu localizare lombară fără iradiații, a existat într-o perioadă a evoluției, corespunzătoare, probabil, începutului distensiei pielo-ureterale. Când distensia ia proporții mai mari, durerea acută dispare, datorită modificărilor histopatologice ale mucoasei, a cărei sensibilitate diminuează sau chiar dispare.

Credem că se întâmplă același fenomen ca și în ocluzie, în care durerea sub formă de colică există numai atât cât durează peristaltismul, care caută să învingă obstacolul. În momentul în care contracția dispare, instalându-se distensia, durerea este înlocuită de o senzație de jenă permanentă.

PATOGENIA MODIFICĂRILOR URINARE

Explorările radiologice și intervențiile chirurgicale pentru rezolvarea acestor complicații ne dovedesc că originea rezidă la nivelul intervenției ginecologice. Într-adevăr, pe urografiile în care funcția renală era conservată, ureterul este primul segment, care suferă modificări. Acestea pot îmbrăca diverse aspecte, dintre care dilatația și aspectul filiform sînt cele mai frecvente. Imagini în care ureterul pelvian este proiectat lateral sau prezintă sinuozități sînt mai rare.

Intervențiile chirurgicale practicate de noi pentru soluționarea obstacolului sînt și mai edificatoare. Ureterul pelvian a fost găsit, de regulă, înglobat într-o masă de țesut scleros, localizată mai ales la nivelul ligamentului lombo-ovarian în 1/3 superioară a ureterului pelvian și în baza ligamentelor largi. Acestea sînt cele două nivele, la care manevrele chirurgicale, în intervențiile ginecologice, acționează în imediata vecinătate a ureterului.

Precizînd sediul obișnuit al obstacolului, rămîn de clarificat două elemente :

Care este natura obstacolului ? Este numai mecanic sau se adaugă și elementul nervos ?

O altă problemă este, elementul anatomic pe baza căruia ia naștere obstacolul.

Din observațiile noastre intraoperatorii — în cinci cazuri — obstacolul era pur mecanic. Ureterul pelvian era strangulat într-o masă de țesut scleros, din care cu mare greutate a putut fi izolat. La una din bolnave, manevrele de izolare a ureterului au produs o mică soluție de continuitate, urmată de o fistulă urinară, care s-a închis numai după introducerea unei sonde ureterale *à demeure*.

Rămîn în discuție numai două bolnave, la care obstacolul era alcătuit dintr-o ansă scleroasă care comprima numai lateral și de care ureterul

a putut fi izolat cu multă ușurință. În aceste cazuri, natura obstacolului a fost, desigur, mixtă; iritația cronică a plexului nervos, avînd ca efect spasmul, joacă un rol deosebit. Este posibil ca în formele cu simptomatologie frustă, spasmul ureteral, ca factor nervos, să aibă un rol preponderent.

Privitor la factorul anatomic pe baza căruia se produce obstacolul ureteral, socotim că trebuie analizate două elemente care sînt în raport imediat cu ureterul: peritoneul și țesutul din baza ligamentelor largi.

Peritoneul poate provoca un obstacol numai la nivelul ligamentului lombo-ovarian. La acest nivel, fie din lipsa de țesut suficient în momentul înfundării ligaturii vaselor lombo-ovariene, fie din cauza unui surjet cu puncte distante, care strîns formează un bont, se produce o compresiune directă pe ureter. Sîntem de părere, de asemenea, că atunci cînd la peritonizare folosim un peritoneu dublat de un strat mai gros de țesut celulo-adipos, procesul de cicatrizare poate constitui un factor de comprimare a ureterului.

Desigur, în multe cazuri, cicatricea tranșei peritoneale devine suplă, mai ales cînd surjetul este efectuat, ținînd seama de crearea unor anumite condiții locale care evită compresiunea.

Țesutul celular al parametrelor poate prezenta, în cursul intervențiilor chirurgicale, o serie de modificări structurale. Orice inflamație a acestui spațiu, poate determina o celulită pelviană, care evoluează spre scleroză. Acest fenomen este bine cunoscut din intervențiile iterative. Ureterul, străbătînd această masă de scleroză, este jenat în peristaltică. Urmările sînt staza și dilatația.

În ultimul timp, se pare că abuzul de antibiotice, intraoperator, duce la apariția unei celulite aseptice, cu evoluție spre scleroză.

Un alt factor care contribuie la apariția sclerozei periureterale este disecția parametrelor (tumorile inclavate cu aderențe în planurile profunde, anexite cu parametrite etc.).

De asemenea, ligaturile, atunci cînd sînt puse din necesitate în imediata apropiere a ureterului, cuprinzînd un exces de țesuturi, constituie cauze de obstacol ureteral.

Este bine ca ureterul să fie lăsat pe peritoneu și nu disecat ca un cordon.

Venele uterine sînt împărțite în două grupe: pre- și retroureterale. Ligatura acestor vene trebuie astfel făcută, încît să nu prindă peretele ureteral, fapt care ar fi urmat de o fistulă laterală a ureterului.

O fistulă laterală a ureterului consecutivă unei histerectomii de tip Wertheim, operată în alt serviciu, a fost vindecată după ce am lăsat o sondă ureterală *à demeure*.

Hematoamele retroperitoneale, care apar în urma unei hemostaze insuficiente, sînt de asemenea factori de jenă ureterală.

Se pune întrebarea dacă aceste cauze multiple a viitoarelor complicații urinare pot fi evitate.

În majoritatea cazurilor, dacă ținem seama nu numai de obiectul operației, ci și de posibilitatea apariției acestor complicații minore, prin manevre și o tehnică corectă, putem reduce simțitor frecvența acestora.

ИЗМЕНЕНИЯ МОЧЕВОГО АППАРАТА ПОСЛЕ ГИНЕКОЛОГИЧЕСКИХ ВМЕШАТЕЛЬСТВ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

На основании клинических наблюдений и лабораторнорентгенологических исследований описываются осложнения на уровне почек и мочеточников, развивающиеся вследствие различных вмешательств, произведенных на тазовых половых органах. Приводятся наблюдения больных, госпитализированных в 1-й хирургической клинике больницы Колца, и рассматриваются вопросы этиологии и патогенеза. Обсуждается также хирургический подход к терапии этих осложнений, а также некоторые подробности хирургической техники, могущие предупредить эти урологические осложнения.

MODIFICATIONS DE L'APPAREIL URINAIRE APRÈS DES INTERVENTIONS GYNÉCOLOGIQUES

RÉSUMÉ

Les auteurs prennent pour point de départ les observations cliniques et les examens radiologiques, et décrivent les complications réno-urétérales survenues après diverses opérations pratiquées sur les organes génitaux pelviens. Ils présentent une partie des cas examinés et traités à la Première Clinique chirurgicale de l'Hôpital Colțea et discutent les problèmes d'étiologie et de pathogénie. Certaines considérations sont également émises sur l'attitude thérapeutique chirurgicale de ces complications, et l'on décrit certains détails de technique chirurgicale à même de prévenir ces complications urologiques.

BIBLIOGRAFIE

1. Benson R. a. Hinman F., *Urinary tract injuries in obstetrics and gynecology*, Amer. J. Obst. Gynec., 1955, vol. 70, p. 467.
2. Cotalorda M. et Sedat M. P., *Les complications urinaires de l'hystérectomie*, Marseille Chir., 1956, nr. 1, p. 17.
3. Everett H. a. Mattingly R., *Urinary tract injuries resulting from pelvic surgery*, Amer. J. Obst. Gynec., 1956, vol. 71, p. 502.
4. Scott W., *Injuries of the urinary tract*, J. Amer. med. Ass., 1943, nr. 12, p. 300.

CERCETĂRI ASUPRA AUTO-ȘI OMO-ENDOTRANS- PLANTELOR DE PIELE ÎN CHIRURGIA PLASTICĂ OSTEO-ARTICULARĂ *)

DE

ACADEMICIAN AL. RĂDULESCU, ALF. DORTHEIMER și P. STĂNCIULESCU

Pentru satisfacerea scopurilor sale eminentemente reconstructive, crea-
toare, s-a resimțit în chirurgia ortopedică, o dată cu individualizarea sa
ca specialitate bine definită, nevoia de materiale plastice biologice. Înce-
puturile reușite au fost făcute prin introducerea valoroaselor grefe osoase,
și astăzi ar fi greu de imaginat rezolvarea multor cazuri (pseudartroze,
artrodeze, sinostoze etc.) fără ajutorul acestora. Rezultatele cercetărilor
întreprinse în această direcție, cu mulți ani în urmă, de unul din noi (acad.
Rădulescu), au fost publicate ¹⁾ — și multe din concluziile autorului
asupra comportării grefelor osoase auto- omo- sau eterogene în organism,
își păstrează valabilitatea.

De câțiva ani, am introdus în uzul clinic *transplantele cartilaginease*.
Sub influența lucrărilor lui Fedotenkov, începând din 1952, am uti-
lizat metoda umplerii cavităților mari osoase, care rămân uneori după
evidareă operatorie a focarelor de osteomielită cronică, cu cartilaj omogen
viu neconservat, recoltat cu ocazia anumitor intervenții operatorii. Metoda
noastră diferă de cea a lui Fedotenkov, care a întrebuințat numai
cartilaj costal recoltat de la cadavru. Rezultatele bune ale acestei metode
de omogrefă cu cartilaj, le-am publicat anterior (13).

Am putut constata, prin examenul histologic, că grefa omogenă de
cartilaj proaspăt își păstrează structura o perioadă îndelungată de timp.
Ea se poate totuși calcifica încet la periferie.

Progresele chirurgiei ortopedice au mărit mult necesitățile speciali-
tății de a dispune de noi materiale plastice cu proprietăți variate. Astfel,
s-a resimțit nevoia unui material maleabil de interpunere în artroplastii,

*) Comunicare prezentată în cadrul Sesiunii generale științifice a Academiei R.P.R.,
în ședința din 27 septembrie 1957.

¹⁾ A. I. Rădulescu, *Greffes et transplants osseux chez l'homme*, Paris, Ed. Baillière,
1928.

a unui material suplu și rezistent pentru a putea înlocui capsula și ligamentele articulare rupte, a unor elemente de înlocuire ale suprafețelor articulare rezecate etc.

Speranțele legate de introducerea materialelor aloplastice, inerte, nu s-au dovedit întemeiate și actualmente, în lumina experienței dobândite și a numeroaselor rezultate decepționante, publicate de autorii de pretutindeni, s-a revenit la o atitudine mult mai rezervată.

În ce ne privește, am restrîns de la început indicațiile protezelor interne din metacrilat, pe care le-am aplicat numai în acele cazuri în care o altă soluționare nu mai era posibilă (pseudartroze de gît cu necroza capului femural, anumite sarcoame osteogenice etc.).

Bilanțul nostru, ca și al altora, în artroplastii cu capsulă metalică de vitalium interpusă, este nesatisfăcător, din cauza osificărilor reacționale, care blochează mișcările încheieturii neocreate, obligîndu-ne adesea să intervenim pentru a îndepărta capsulele metalice.

De asemenea, întrebuițarea ligamentelor artificiale din fir de mătase împletit, a rețelilor sau plăcilor de perlon, nylon, pentru înlocuirea ligamentelor, tendoanelor etc., nu satisfac de obicei.

Întregul material factic — cercetările experimentale și observațiile clinice — confirmă superioritatea incontestabilă, în chirurgia ortopedică, a materialului plastic biologic asupra celui inert aloplastic, cunoscut pînă în prezent.

Constatarea aceasta impune, atît chirurgului ortopedist, cît și oame-nilor de laborator, obligația de a cerceta posibilitatea de folosire a altor materiale plastice biologice, recurgînd și la alte țesuturi decît cele osoase și cartilaginose, mai des întrebuițate pînă în prezent. Studiul se dovedește a nu fi un domeniu de pură cercetare științifică abstractă, ci se adresează în mare măsură clinicii, care este direct interesată în soluționarea problemelor legate de posibilitatea de a folosi după nevoie auto-, omo- și chiar eterogrefe.

În această ordine de idei, vom prezenta cercetările întreprinse de noi pentru valorificarea proprietăților remarcabile ale pielii, ca material plastic biologic — prea puțin cunoscut și prea puțin prețuit — în chirurgia osteo-articulară.

L ö w e (1913) este primul care a arătat posibilitățile de integrare, surprinzător de bune, ale unor fișii de piele, cărora le răzuise stratul de epiteliu și de grăsime.

Cu toate acestea, folosirea plastică a tegumentelor nu s-a răspîndit multă vreme și chirurgii au continuat să recurgă la alte țesuturi (mușchi, fascie, grăsimi) pe care le-au preferat pielii, suspectată de a fi un cuib de microbi, greu de sterilizat.

În ultimii ani, au apărut o serie de lucrări, care reiau utilizarea plastică a pielii, apreciînd-o favorabil în chirurgia reconstructivă a membrilor (R e h n, L e z i u s, L ö f f l e r, G o s s e t, L e g e r și alții).

Din anul 1949, întrebuițăm în Clinica de ortopedie endotransplan-tele de piele — cu numeroase indicații — cărora le dăturăm îmbunătățirea unor tehnici clasice sau imaginarea altor procedee de intervenții orto-pe-dice. Am utilizat, atît grefe de piele autogenă, cît și grefe de piele omogenă,

proaspătă, când condițiile locale sau generale nu permitau recoltarea materialului de la același bolnav.

În ceea ce privește calitățile remarcabile ale tegumentelor, Fr. Rainer a atras încă de multă vreme atenția asupra rezistenței deosebit de mari pe care o prezintă pielea la tracțiune.

Müller (1956) a confirmat acest fapt pe cale experimentală, demonstrând că o fișie de piele umană, lungă de 10 cm și lată de 2 cm supusă la o tracțiune de 1 kg, se întinde până la 13 cm. Aceeași fișie de piele de 10 cm atinge o lungime de 14 cm când tracțiunea pe care o suportă este de 5 kg, iar supusă tracțiunii de 35 kg, se alungește până la 15 cm.

Experimental, s-a arătat că pielea se întinde la început destul de mult (între 30 și 60%), chiar când tracțiunea este modestă, și că, ulterior, extensibilitatea ei scade repede, chiar la greutatea mult mai mari, fiind nevoie de forțe deosebit de puternice pentru ca ea să poată fi ruptă.

Cunoscând această particularitate a tegumentelor, chirurgul este obligat să întindă puternic benzile de piele recoltate, mai înainte de a le transplanta, pentru ca să se poată bizui pe rezistența lor la tracțiune. Necunoașterea acestor măsuri poate compromite rezultatele operatorii. Anderson, neglijând aceste considerente, a ajuns la concluzia eronată că pielea are o rezistență mai mică la tracțiune și se întinde mai repede decât *fascia lata*, ceea ce în realitate este valabil doar pentru primele faze ale probelor experimentale.

Unele indicații de aplicare a endotransplantelor de piele.

a. *Fișia de piele ca înlocuitor al tendonului.* În transplantările musculare pentru sechele postpoliomielitice, adeseori este nevoie să prelungim tendonul pentru a-l putea solidariza la noua sa inserție. În aceste cazuri, ne pare mai firesc să utilizăm pielea, decât să recurgem la material allopastic.

Astfel de exemplu, pentru înlocuirea funcțională a fesierului mare paralizat, transplantarea inserțiilor distale a masei musculare sacro-lombare pe trochanter reprezintă, pentru noi, intervenția de elecție. Infiltrăm cu soluție de novocaină și penicilină, paravertebral în regiunea lombară, o zonă tegumentară largă de 3—4 cm și lungă de 15—20 cm, pe care o excizăm apoi și o despicăm longitudinal în două fișii până la una din extremități, unde acestea rămân solidarizate, printr-o bază comună. Întindem lamboul de piele și îl păstrăm, până în momentul utilizării, într-o capsulă cu soluție cloruro-sodică penicilinată. Individualizăm din masa musculară sacro-lombară un fascicul suficient de lat și de gros, pe care-l detașăm de pe creasta coxalului împreună cu o porțiune de os. Printr-o butonieră pe care o situăm în mușchi, imediat deasupra feliei de os, strecurăm una din fișile transplantului de piele și o tragem până când ansa comună vine să se sprijine pe fragmentul osos. Trecem apoi transplantul de piele prin țesutul celular al fesei până la trochanter, în care-l fixăm sub tensiune (tehnica Rădulescu).

b. *Transplantate de piele ca material de interpunere.* Am arătat, mai înainte, că în statistica noastră, bogată în artroplastii, rezultatele au fost de obicei nesatisfăcătoare în ce privește articulația coxo-femurală, în cazurile în care am recurs la materiale alloplastice de interpunere, cum

sînt spre exemplu capsulele de vitalium. Se produc întotdeauna, mai devreme sau mai tîrziu, osificări reacționale importante, care blochează mișcările încheieturii și impun ridicarea capsulei.

În ultima vreme, pentru a evita aceste neajunsuri, am utilizat transplantele de piele. Rezistența lor elastică este deosebit de bine valorificată în neoarticulație, mai cu seamă cînd am păstrat și un strat moderat de grăsime, la fața profundă, pielea favorizînd mișcările neoîncheieturii, prin rolul de substituie funcțională al cartilajului hialin articular pe care pare să-l joace.

Tehnica operației constă în crearea cu dalta și ciocanul și nivelarea cu pila, a unor suprafețe osoase, cît mai asemănătoare cu cele anatomice, aplicînd apoi pe extremitatea cefalică a femurului un capșon de piele, fixat ca o bursă, în dreptul gîtului femural.

c. *Transplantul de piele ca material de fixare și de susținere.*

În luxația recidivantă a rotulei, am imaginat recent o tehnică chirurgicală nouă, complexă, bazată pe posibilitatea de a încercui rotula cu o curea, formată dintr-un transplant de piele, pe care-l fixăm pe fața internă a tibiei (11).

În entorsele grave ale genunchiului sau în laxitățile importante ale genunchiului, am întrebuițat, ca înlocuitor al ligamentului lateral extern sau intern, grefele de piele autogenă sau omogenă.

În piciorul plat anterior, așezăm bolta transversală în hipercorecție și o menținem cu ajutorul unei brățări din piele omogenă, deoarece regiunea operatorie nu permite recoltarea unui transplant autogen suficient de mare.

Evoluția transplantelor auto- și omogene de piele în organism. Utilizarea tegumentelor, ca material plastic în chirurgia osteo-articulară, ne-a permis să adîncim o serie de probleme interesante, incomplet elucidate pînă în prezent, în legătură cu soarta transplantelor autogene și omogene de piele.

Într-un număr de cazuri în care am fost nevoiți să reintervenim pe cale operatorie pentru definitivarea rezultatelor, am putut recolta o serie de piese rare, pentru studiu microscopic, avînd astfel ocazia să cercetăm evoluția în timp a fișilor de piele autogenă sau omogenă îngropate subcutanat.

Se cunoaște de aproape 100. de ani faptul că grefele cutanate care utilizează piele autogenă liberă prind, dar metoda a luat o amploare mare numai în ultimele două decenii, fiind utilizată mai cu seamă în cazul arsurilor întinse, unde poate aduce servicii de neprețuit. În timpul celui de-al doilea război mondial s-au ivit adesea cereri stringente de material cutanat de transplantare, necesar salvării vieții unor combustionați, ceea ce demonstrează interesul practic deosebit, pe care l-ar prezenta înființarea unor „bănci de piele”, capabile să furnizeze material valoros pentru transplantare.

S-a dovedit însă, că eterogrefele cutanate nu prind niciodată, iar grefele omogene — proaspete sau conservate — care reușesc la început tot atît de bine ca și cele autogene, se mențin doar temporar, dezintegrîndu-se după 2—3 săptămîni. Omo- și eterogrefele cutanate își găsesc indicația, doar ca mijloc de acoperire provizorie cu material biologic, la bolnavii

cu arsuri grele a căror viață este în pericol, ajutându-i să depășească perioada critică a suferinței. În scopul elucidării cauzelor care determină ca transplantele cutanate să prindă numai temporar, s-au efectuat numeroase cercetări. Ele au adus o serie de date interesante, care lasă să se întrezărească posibilitatea, ca problema să fie rezolvată favorabil într-un viitor apropiat.

Refrigația transplantelor nu schimbă soarta omogrefelor cutanate (Baxter, Entin), iar hiperemia provocată prin încălzirea regiunii donatoare, poate doar să prelungească supraviețuirea pe gazdă, până la 60—70 de zile (Kiskadden și McC. Dowell).

S-au inițiat încercări pentru a modifica comportarea biologică a grefei omogene în scopul pierderii proprietăților antigenice față de gazdă, dar metoda s-a dovedit eficace numai pentru transplantări de tiroidă și paratiroidă (Stone). S-a încercat, de asemenea, schimbarea reactivității primitorului, prin injectarea în cantități mari a serului de donator, obținându-se astfel prelungirea duratei de supraviețuire a omogrefelor (Baltzner și Beck).

Administrarea de ACTH și cortizon, ca și iradierea primitorului, prelungesc de asemenea viața grefei cutanate la animale. La om, antihistaminicele de sinteză (Foster și Hannon) au o acțiune similară, măbind durata de supraviețuire a grefelor cutanate omogene până la circa 90 de zile.

Favor susține că topirea grefonului coincide cu apariția unei limfocitoze marcate, care ar determina starea de alergii, răspunzătoare pentru procesul de eliminare al omotransplantului cutanat.

Acestea sînt, pe scurt, cîteva date actuale în legătură cu soarta auto- și omogrefelor cutanate. Care este însă evoluția grefelor de piele implantate subcutanat? Care este soarta endotransplantelor auto- și omogene?

Prezentăm în cele ce urmează rezultatele cercetărilor noastre în această problemă.

ENDOTRANSPLANTELE AUTOGENE DE PIELE

Toate elementele care în mod normal sînt situate la suprafața corpului sau sînt în legătură cu exteriorul (epidermul, foliculul pilos, glandele sebacee sau sudoripare) degenerază și dispar. Fibroblastele din derm, ca și fibrele elastice și colagene, par să supraviețuiască transplantării și să-și păstreze un aspect nealterat, nefiind remaniate de către gazdă. În endotransplantele autogene de piele, dermul, care în mod normal trăiește acoperit de epiderm, își continuă oarecum nestingherit existența în noul mediu, cînd este grefat subcutanat în grăsime sau, mai adînc, în stratul muscular și în încheieturi. Epidermul și derivatele sale sînt însă organic și funcțional legate de mediul exterior; întreruperea acestei legături prin transplantarea subcutanată a epidermului, oriunde în organism, este nefavorabilă și incompatibilă cu existența sa de aerobioză, astfel că se lizează și dispăre.

Pe de altă parte, pielea este alcătuită din două țesuturi diferite din punctul de vedere al originii embrionare, dermul avînd o origine mezenchimală, iar epidermul o origine ectodermică. După cum am arătat, dezvoltarea și existența epidermului sînt condiționate de excitațiile externe, care în cazul grefării subcutane nu se mai produc. În lumina acestor date, se înțelege evoluția diferită a celor două straturi ale pielii.

În ceea ce privește adaptarea funcțională a transplantului, am observat (macroscopic), într-un caz la care am intervenit de mai multe ori după grefare, că o fișie de piele groasă de cîteva milimetri, implantată pentru a realiza o plastie de ligament lateral intern al genunchiului, s-a îngroșat de cîteva ori, în urma puternicelor solicitări funcționale.

Corespondența microscopică a acestei adaptări funcționale este caracterizată printr-o dispoziție a fibrelor colagene, elastice și a fibroblastelor, în sensul liniilor de tracțiune. Grefa dermică modificată tinde să ia aspectul unui ligament (fig. 1, 2, a, b și 3).

ENDOTRANSPLANTELE OMOGENE DE PIELE

Comportarea biologică a endotransplantelor omogene de piele totală pare complet diferită de cea a endotransplantelor autogene. Aci elementele ambelor straturi ale pielii sînt așezate într-un mediu de viață neprielnic și ostil. Epidermul și derivatele sale sînt mult mai repede dezintegrate și distruse decît în grefele autogene. Dermul, la rîndul său, nu poate supraviețui ca atare (așa cum se întîmplă cu grefa din material autogen), fiind remaniat și înlocuit de către țesutul fibros al gazdei (fig. 4).

Constatările nu sînt făcute pentru a diminua din valoarea funcțională a endotransplantelor omogene de piele față de cele autogene. Există justificări bine precizate pentru întrebuițarea transplantelor omogene, care și-au dovedit din plin utilitatea în întrebuițarea clinică. Concluzia practică importantă care rezultă din acest studiu comparativ asupra endotransplantelor autogene și omogene de piele este aceea, că solicitarea funcțională a autogrefelor poate — și este chiar folositor — să înceapă de timpuriu și să fie progresivă, pentru ca să-și adapteze treptat structura față de noile cerințe. Dimpotrivă solicitarea funcțională a omogrefelor, trebuie să întîrzie, pînă cînd perioada remanierii de către țesuturile gazdei (perioada care este critică din punctul de vedere al rezistenței) a fost depășită.

În ceea ce privește problema controversată a vascularizației auto- și omogrefelor, cercetările noastre nu aduc deocamdată vreo contribuție. Este nevoie de un material biopsic mult mai numeros, recoltat în repetate rînduri, la intervale scurte de timp, pe aceleași implantate de piese, pentru a putea trage concluzii valabile.

Studiile asupra endotransplantelor auto- omo- și eterogene pot avea o mare valoare practică pentru viitorul chirurgiei plastice ortopedice. Aceste cercetări arată necesitatea unei colaborări strînse între clinicieni și oamenii de laborator. Clinicianul trebuie să dea sugestii izvorite din necesitățile practicii, cerîndu-le sprijinul în rezolvarea problemelor, în



Fig. 1. — *Transplant autogen de piele după 3 săptămâni de la greșare.* Țesutul epitelial dispărut (1). Se constată mase de țesut fibros (2), prezentînd, din loc în loc, zone de măriri diferite, formate dintr-un țesut celular cu un bogat infiltrat (3) polimorf (limfocite, plasmocite, histiocite) și numeroase vase sanguine (4). De asemenea se constată zone mici de necroză (5).



Fig. 2) a și b. — Același caz după 2 $\frac{1}{2}$ luni de la greșare.
a — Mase conjunctivo-fibroase care la periferie au un aspect compact cu zone de hialinizare. b — Masa conjunctivă prezintă o vascularizație bogată, precum și un infiltrat limfocitar, în unele părți sub forma de noduli.



Fig. 3. — Transplant autogen de piele după 5 luni de la greșare. Mase de țesut conjunctiv fibros (1) intercalate cu zone de țesut conjunctiv tânăr cu proliferare fibroblastică (2) accentuată și o bogată vascularizație (3), precum și zone de țesut conjunctiv palid colorat, cu aspect edemățiat (4).



Fig. 4. — Transplant omogen de piele după 3 săptămâni de la greșare. Zone de țesut conjunctiv cu caracter fibros care alternează cu zone mai mult sau mai puțin întinse de hialinizare, precum și zone conjunctive tinere, prezentând o proliferare accentuată fibroblastică (1) și o bogată vascularizație. La periferie zone de necroză.

care numai experimentul și cercetările științifice pot aduce lumină. Clinicianul are obligația să-și apropie rezultatele acestor studii pe care le-a încercat și să le întrebuițeze pentru o aplicare folositoare în practică.

Cercetările asupra auto- și omotransplantelor de piele au demonstrat valoarea practică a acestui prețios material biologic pentru viitorul chirurgiei ortopedice reconstructive. Cercetările noastre nu sînt epuizate și actualmente continuăm investigațiile pentru a găsi procedee de conservare ale pielii, care să înlăture unele din dezavantajele amintite.

ОБ АВТО- И ГОМОЭНДОТРАНСПЛАНТАХ КОЖИ В ХИРУРГИЧЕСКОЙ ПЛАСТИКЕ КОСТЕЙ И СУСТАВОВ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Наряду с быстрым развитием восстановительной хирургии костей и суставов возросла и потребность располагать замещающим биологическим пластическим материалом, тем более, что применяемые до сих пор аллопластические материалы обычно не соответствуют требованиям. Авторы провели ряд исследований с целью использовать замечательные свойства авто- и гомоэндотрансплантов кожи, расширив их применение в клинике. Были созданы оригинальные способы. Среди них отмечается удлинение сухожилий при помощи полос кожи при остаточных явлениях полиомиелита, ограничение чрезмерных смещений коленной чашки при привычном вывихе путем опоясывания и закрепления полосой кожи, поддержание выпрявленного поперечного свода при передней плоской стопе. Были также улучшены некоторые классические техники, как например: замещение некоторых сухожилий полосками кожи, артропластика при помощи кожи и т. д.

Были получены такие же удовлетворительные результаты при пересадке ауто- или гомогенной кожи. Эволюция этих трансплантов в организме могла быть прослежена гистологически в некотором количестве случаев.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Автогенный кожный трансплант через 3 недели после пересадки. Эпителиальная ткань исчезла (1). Видны массы волокнистой ткани (2), в которых местами находятся различной величины участки, образуемые клетчаткой с обильным полиморфным (лимфоциты, плазмоциты, гистиоциты) инфильтратом (3) и многочисленными кровеносными сосудами (4). Видны также небольшие участки некроза (5).

Рис. 2. *a* и *b*. — Тот же случай через 2½ месяца после пересадки. *a* — массы соединительно-волокнистой ткани, которые на периферии принимают компактный вид с участками гиалинизации. *b* — масса соединительной ткани с обильной васкуляризацией и лимфоцитарный инфильтрат, имеющий местами узловатый вид.

Рис. 3. — Автогенный кожный трансплант через 5 месяцев после пересадки. Массы волокнистой соединительной ткани (1), внедренной в участки молодой соединительной ткани с четко выраженной фибробластовой пролиферацией (2) и обильной

васкуляризации (3), а также участки бледноокрашенной соединительной ткани отекающего вида (4).

Рис. 4. — Гомогенный кожный трансплант через 3 недели после пересадки. Участки соединительной ткани волокнистого характера, чередующиеся с более или менее большими участками гиалинизации и с участками молодой соединительной ткани с резко выраженной фибробластовой пролиферацией (1) и обильной васкуляризацией. На периферии участки некроза.

RECHERCHES SUR LES AUTO- ET HOMO-ENDOTRANSPLANTS DE PEAU DANS LA CHIRURGIE PLASTIQUE OSTÉO-ARTICULAIRE

RÉSUMÉ

Le développement rapide de la chirurgie reconstructive ostéo-articulaire a entraîné après soi des nécessités accrues de matériel plastique biologique de substitution, d'autant plus que le matériel alloplastique utilisé jusqu'à présent ne correspond généralement pas aux exigences. Les auteurs ont entrepris une série de recherches en vue d'utiliser les propriétés remarquables des endotransplants de peau, auto- et homogènes, et d'en élargir la sphère d'utilisation clinique. Certains procédés originaux ont été mis au point, tels : le prolongement des tendons par des bandes de peau, dans les séquelles de la poliomyélite ; la limitation du jeu excessif de la rotule dans la luxation récidivante, en l'entourant et fixant par une courroie de peau ; le maintien de la voûte transversale redressée dans le pied plat antérieur. De plus, certaines techniques classiques — remplacement de certains ligaments par des bandes de peau, arthroplastie avec interposition de peau, etc. — ont été améliorées.

Les mêmes résultats satisfaisants ont été obtenus avec des transplants auto- ou homogènes de peau, dont l'évolution dans l'organisme a pu être contrôlée par l'examen histologique dans un certain nombre de cas.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Transplant autogène de peau, 3 semaines après la greffe. Le tissu épithélial disparu (1). On constate des masses de tissu fibreux (2) présentant par places des zones de différentes dimensions, formées de tissu cellulaire avec une riche infiltration (3) polymorphe (lymphocytes, plasmocytes, histiocytes) et de nombreux vaisseaux sanguins (4). On constate également des zones de nécrose (5) de peu d'importance.

Fig. 2. — a et b. Même cas, deux mois et demi après la greffe. a) Masses de tissu conjonctif-fibreux, qui prennent, à la périphérie, un aspect compact, avec des zones d'hyalinisation. b) La masse conjonctive présente une riche vascularisation, ainsi qu'une infiltration lymphocytaire, dans certains endroits, sous forme de nodules.

Fig. 3. — Transplant autogène de peau, 5 mois après la greffe. Masses de tissu conjonctif fibreux (1) avec intercalations de zones de tissu conjonctif jeune à prolifération fibroblastique (2) accentuée et riche vascularisation (3); on remarque également des zones de tissu conjonctif d'une coloration pâle et à l'aspect œdématisé (4).

Fig. 4. — Transplant homogène de peau, trois semaines après la greffe. Zones de tissu conjonctif à caractère fibreux alternant avec des zones, plus ou moins étendues, de hyalinisation ainsi qu'avec des zones conjonctives jeunes, présentant une prolifération fibroblastique accentuée (1) et une riche vascularisation. Zones de nécrose à la périphérie,

BIBLIOGRAFIE

1. Blochin N. N., *Hirurgia*, 1950, nr. 11.
2. Burghel Th., *Vitaminele în chirurgie*, București, 1944.
3. Chiricuță I., Mandache Fl., Teodoriu T. și Toff A., *Arsurile*, București, Ed. de stat pt. lit. științ., 1953.
4. Conway H., Joslin B., Doyle P., Rees S. a. Stark R. B., *Plastic and reconstructive Surgery*, 1952, nr. 9, p. 557.
5. Hortolomei N. și Ghițescu T., *Chirurgia*, 1951, nr. 1, p. 8.
6. Huc G., Teissier J. et Brisard P., *Schweiz. Med. Wschr.*, 1954, nr. 35, p. 1005.
7. Hutchinson J., *Brit. J. Surgery*, 1952, nr. 39, p. 552.
8. Löffler Fr., *Zbl. Chirurgie*, 1956, p. 1146.
9. Longmire W. P. jr. a. Smith S. W., *Arch. Surgery*, 1951, nr. 62, p. 443.
10. Peer A. Lyndon, *Transplantation of tissues*, Baltimore, The Williams Wikins, 1955.
11. Rădulescu Al. și Dortheimer Alf., *Ortopedia*, 1955, nr. 1, p. 3.
12. Rădulescu Al., *Ortopedia chirurgicală*, București, Ed. medicală, 1957.
13. Rădulescu Al. și Dortheimer Alf., *Chirurgia*, 1954, nr. 1, p. 64.
14. Taylor A. Cecil a. Lehrfeld Jerome., *Plastic and reconstructive Surgery*, 1953, nr. 12, p. 423.
15. Turai I. și Selmicu G., *Rev. de chirurgie*, vol. I, 1947, p. 161.

CERCETĂRI EXPERIMENTALE ASUPRA LEUCOPENIILOR IMUNOLOGICE *)

DE

S. IAGNOV

MEMBRU CORESPONDENT AL ACADEMIEI R. P. R.

OFELIA DIMITRIU și D. MICU

Într-o lucrare anterioară ne-am ocupat de aspectul clinico-hematologic al leucopeniilor cu anticorpi leucocitari. Pentru a ne convinge de mecanismul imunologic al acestor leucopenii și pentru a semnală, eventual, unele caractere hematologice particulare ale acestora, am încercat producerea lor experimentală.

Realizarea experimentului a fost în funcție de obținerea unui ser antileucocit, care să producă animalului de experiență, prin administrare parenterală, leucopenie.

Din literatură se constată că încercările de a se obține un ser anti-leucocit au rămas adesea infructuoase. Diversitatea metodelor folosite justifică diversitatea rezultatelor. Astfel, leucocitele utilizate ca antigen proveneau de cele mai multe ori de la diverse animale (șoarece, cobai, iepure, câine, cal) și numai uneori de la om. Pe de altă parte, majoritatea autorilor fiind de acord asupra specificității puterii antigenice leucocitare după speța animală, fiecare experiență nu putea fi valabilă decât pentru specia animală în cauză (Leschke, Ledingham, Bedson, Hulper, Russel). Totuși, Miesche a observat că serurile anti-leucocit uman au și o acțiune antileucocitară la iepure.

Pentru a constata efectele serurilor antileucocit, cei mai mulți autori au urmărit acțiunea lor *in vitro*, observând modificări morfologice ale leucocitelor, leucoaglutinare, leucoliză, leucofagocitoză, inhibarea migrării și proliferării leucocitelor în culturi de țesuturi etc.

Unii cercetători au reușit să prepare seruri imune pentru stabilirea specificității antigenice distincte a diferitelor leucocite (polinucleare, limfocite). Astfel, Chew, Stevens și Lawrence au preparat un ser de iepure, folosind ca antigen un triturat de ganglioni de cobai, care

*) Comunicare prezentată la Sesiunea generală științifică a Academiei R.P.R., în ședința din 27 septembrie 1957.

injecat la cobai a determinat o neutropenie tranzitorie și o limfopenie mai durabilă. Cruiskahank, printr-o metodă similară, obține limfopenie la șoarece.

La om, greutatea de separare a limfocitelor și polinuclearelor a împiedicat prepararea de seruri care folosesc ca antigen material uman. De aceea, s-a folosit sînge de leucemic care era bogat în elemente albe, granulocitare sau limfocitare, după felul leucemiei. Astfel, Lindström, Saint-Paul, Mac Nulty, Moloney, Finch, Ross, Ebaugh, Cajano și Maurea obțin pe iepure, cu leucocite de leucemic, seruri antigranulocitare sau antilimfocitare, a căror acțiune a fost dovedită *in vitro*. Alți cercetători, Steinberg și Martin susțin o specificitate antigenică pentru granulocite și limfocite nemature și adulte.

Dovedirea acțiunii antileucocitare a serului uman nu a fost făcută *in vivo* decît sporadic, unii dintre autori (De launay, Pages și Morin) considerînd că această acțiune ar fi datorită mai mult unor perturbări anafilactice și numai în parte conflictului antigen-anticorp, propriu leucocitelor.

Lipsa datelor suficiente asupra modalității de a obține o leucopenie experimentală evidentă, precum și lipsa datelor medulo-sanguine, ne-au îndemnat să încercăm experimentarea în aceeași direcție.

MATERIAL ȘI METODĂ

Într-o primă serie de cercetări am folosit, ca antigen pentru obținerea serului antileucocit, leucocite de iepure sau de om normal. Titrul serului antileucocit obținut fiind mic (1/8 sau 1/16) din cauza cantității mici de leucocite utilizate ca antigen, nu a produs leucopenie. De aceea am folosit sîngele de leucemic care ne dă, într-un volum mic, cantități mari de leucocite. Pentru a obține ser de iepure antileucocit uman, noi am procedat astfel :

Am recoltat într-o eprubetă 20 ml sînge de leucemic (leucemie mieloidă cronică) pe citrat de sodiu 9% (1 ml citrat și 19 ml sînge). Prin sedimentare spontană, după aproximativ 15 minute, hematiile se depun în porțiunea inferioară, o mare parte din trombocite rămîn în partea superioară, iar leucocitele se așază în porțiunea intermediară a plasmei. Cu o pipetă cu bulă se îndepărtează porțiunea superioară care conține trombocite. Apoi, cu o altă pipetă, se recoltează porțiunea plasmei care conține globulele albe. Se centrifughează această porțiune. Globulele albe depozitate pe fund se spală cu soluție cloruro-sodică 8,5‰ și se centrifughează 15 minute la 3 000 ture pe minut. Operația de centrifugare se repetă de trei ori pentru a înlătura urmele proteice din plasmă. După ultima spălare, se decantează lichidul supernatant, iar globulele albe se diluează tot cu soluție cloruro-sodică 8,5‰, în așa fel încît să avem aproximativ 50 000—60 000 de leucocite/mm³. Suspensia de leucocite conține, în cantități minime, globule roșii (100 000—400 000/mm³) și trombocite (200 000—250 000/mm³), pe care nu le putem îndepărta în totalitate.

Din suspensia de leucocite obținută, am injectat intraperitoneal câte 1,5 ml la 5 iepuri sănătoși. Iepurii au fost injectați în primele 3 zile ale săptămânii, pe o perioadă de 5 săptămâni (o priză de 20 ml singe, dacă leucemicul are 150 000—200 000 globule albe/mm³, oferă leucocite suficiente pentru a injecta 5 iepuri, trei zile la rând). Suspensia de leucocite se păstrează, de la o zi la alta, într-un flacon înglobat în gheață, iar în fiecare săptămână se repetă recoltarea de leucocite umane. După cele 5 săptămâni, se face o pauză de 10 zile și apoi se singerează iepurii pentru a determina titrul serului antileucocit. Titrarea serului se efectuează după tehnicile folosite în mod curent pentru determinarea titrului limită al anticorpilor leucocitari aglutinați din serul bolnavilor. Dacă titrul este ridicat, se singerează iepurii *à blanc*, iar din singele recoltat steril, se scoate serul care se fiolează și se păstrează la -20° . Credem însă că este mai bine ca serul să fie folosit pentru cercetare chiar în ziua recoltării lui de la iepure.

Noi am folosit pentru titrare suspensia de leucocite obținute de la un bolnav cu leucemie mieloidă cronică. Titrul serului a fost 1/256 (+ +). Am încercat cu acest ser să producem leucopenie la 18 iepuri sănătoși.

REZULTATE

Într-o primă serie de experiențe, pe un lot de 12 iepuri, am făcut întâi o leucogramă fiecărui animal, apoi le-am injectat i.v. 0,5—4 ml ser iepure antileucocit uman. Leucograma ulterioară, făcută într-un timp care varia pînă la două ore după injecție, nu a arătat modificări apreciable. Aceasta ne-a determinat ca, în a doua serie de experiențe, să creștem cantitatea de ser antileucocit injectat. Pe un lot de 4 animale, am administrat serul în injecție unică, în cantități de 10 și 15 ml. Înainte și la 15 minute după injecție am făcut leucograma. Am ales voit acest interval, pentru a surprinde din timp modificările seriei albe. La nici unul dintre cazuri, nu am decelat semnele vreunui accident anafilactoid.

Rezultatele obținute au fost următoarele :

Iepure nr. 765

Inj. 10 ml ser antileucocit	Înainte		La 15 min după injecție	
Leucocite	9 200		2 300	
Formula leucocitară	Valori relative %	Valori absolute	Valori relative %	Valori absolute
Granulocite nesegmentate				
pseudoeozinofile	7,2	662	2,4	55
„ segmentate				
pseudoeozinofile	57,6	5 229	41,6	958
„ eozinofile	0,8	74	0,8	18
„ bazofile	0	0	0	0
Limfocite mari	0,8	74	2,4	55
„ mici	30,4	2 797	46,4	1 067
Monocite	3,2	294	6,4	147

Iepure nr. 766

Inj. 10 ml ser antileucocit	Înainte		La 15 min după injecție	
Leucocite	12 200		7 900	
Formula leucocitară	Valori relative %	Valori absolute	Valori relative %	Valori absolute
Granulocite nesegmentate				
pseudoeozinofile	2,4	293	2,4	190
„ segmentate				
pseudoeozinofile	68,0	8 296	29,6	2 339
„ eozinofile	0,8	98	0,8	63
„ bazofile	0	0	0	0
Limfocite mari	1,6	195	3,2	252
„ mici	24,0	2 928	60,0	4 740
Monocite	3,2	390	4,0	316

Iepure nr. 771

Inj. 15 ml ser antileucocit	Înainte		La 15 min după injecție	
Leucocite	7 400		3 100	
Formula leucocitară	Valori relative %	Valori absolute	Valori relative %	Valori absolute
Granulocite nesegmentate				
pseudoeozinofile	0,8	59	0,8	25
„ segmentate				
pseudoeozinofile	46,4	3 434	3,2	99
„ eozinofile	0,8	59	0	0
„ bazofile	0	0	0	0
Limfocite mari	0,8	59	0,8	25
„ mici	48,0	3 552	94,4	2 926
Monocite	3,2	237	0,8	25

Întrucât iepurii au prezentat o scădere accentuată a leucocitelor la 15 minute după injectarea serului antileucocit (de la 6 200 la 600), am repetat leucograma și la 3 zile după injecție, pentru a urmări dacă s-a produs o revenire la normal. Modificările profunde ale seriei albe produse imediat după injectarea serului și revenirea la normal după 3 zile ne-au permis să ne convingem de natura imunologică a tulburărilor obținute. Pentru a observa și starea organului sanguinofactor în timpul acestor perturbări, am efectuat iepurelui nr. 773 examene medulare, concomitente cu cele sanguine: înainte de injectare, la 15 minute după injectarea serului, momentul în care am obținut cele mai profunde alterări ale seriei albe, și la 3 zile după injectare, când singele periferic arăta o revenire la normal.

Iepure nr. 773

Inj. 15 ml ser antileucocit	Înainte		La 15 min după injecție		La 3 zile după injecție	
Leucocite	6 200		600		6 300	
Formula leucocitară	Valori rela-tive %	Valori abso-lute	Valori rela-tive %	Valori abso-lute	Valori rela-tive %	Valori abso-lute
Granulocite nesegmentate						
pseudoeozinofile	0,8	50	4,0	24	4,0	252
segmentate						
pseudoeozinofile	49,6	3 075	5,6	34	54,4	3 427
eozinofile	0,8	50	0	0	1,6	101
bazofile	0	0	0	0	0	0
Limfocite mari	0	0	2,4	14	0	0
mici	46,4	2 876	85,6	514	34,4	2 167
Monocite	2,4	149	2,4	14	5,6	353

Mielograma la 15 minute după injectarea serului arată o mare devastare a elementelor nucleate. La 3 zile după injectarea serului, mielograma revine aproape la aspectul normal. Rezultatele sînt cuprinse în tabelul nr. 1.

Mielogramele au fost efectuate pe măduvă recoltată prin puncție din femur, după tehnica lui Agostino.

Pentru a ne convinge că leucopeniile obținute sînt cauzate de anticorpii leucocitari și nu de simpla injectare a serului de iepure, am administrat la alți doi iepuri martori (iepurii nr. 767 și 768) aceleași cantități de ser de iepure normal (10 ml și 15 ml). Am făcut controlul leucogramei înainte și la 15 minute după injecție. Nu am obținut modificări, după cum se vede din datele pe care le prezentăm în cele ce urmează.

Iepure nr. 767

Inj. 10 ml ser iepure normal	Înainte		La 15 min după injecție	
Leucocite	7 600		7 300	
Formula leucocitară	Valori relative %	Valori absolute	Valori relative %	Valori absolute
Granulocite nesegmentate				
pseudoeozinofile	2,4	182	1,6	117
segmentate				
pseudoeozinofile	44,8	3 405	43,2	3 154
eozinofile	0	0	0	0
bazofile	0	0	0	0
Limfocite mari	2,4	183	3,2	233
mici	46,4	3 526	47,2	3 446
Monocite	4,0	304	4,8	350

Tabelul nr. 1

Mielograma

Iepure nr. 773	Înainte de injecție	La 15 min după injecție	La 3 zile după injecție
Elem. nucleate	52 000	3 000	50 000
Elem. albe	38 000	2 500	37 000
Eritroblaști	14 000	500	13 000
Megacariociți	12	0	11

	Valori relative %	Valori absolute	Valori relative %	Valori absolute	Valori relative %	Valori absolute
Mieloblaști	1,2	456	1,6	40	1,6	592
Promielociți	1,8	684	1,6	40	1,6	592
Mielociți neutrofili	8,0	3 040	3,2	80	2,4	888
„ eozinofili	1,0	380	0,0	0	0,0	0
Metamielociți neutrofili	16,6	6 308	12,0	300	7,2	2 664
„ eozinofili	1,4	532	0,0	0	0,0	0
Granulocite neutrofile nesegm.	19,8	7 524	8,0	200	12,8	4 736
„ neutrofile segm.	24,2	9 196	44,0	1 100	41,6	15 392
„ eozinofile	2,0	760	0,8	20	0,8	296
„ bazofile	0,0	0	0,0	0	0,8	296
Limfocite mari	3,0	1 140	0,0	0	2,4	888
„ mici	17,0	6 460	26,4	660	16,0	5 920
Monocite	4,0	1 520	2,4	60	12,8	4 736
Eritroblaști la 100 elem. albe	37		16		37	
Observații			Rare asincronisme între nucleu și protoplasmă pe seria granulocitară (în special la metamielocite)		Rare asincronisme pe seria granulocitară între nucleu și protoplasmă (promielociți și mielociți). Protoplasma rămâne bazofilă.	

DISCUȚII

Din cele expuse reiese că tulburările granulopenice au apărut la scurt timp (15 minute) după injectarea serului antileucocit și că, după 3 zile de la injecție, seria albă revine la aspectul ei normal. Granulocitele pseudo-eozinofile, similare cu acelea neutrofile la om, scad întotdeauna după injecție. Această granulopenie este în funcție de cantitatea de ser antileucocit administrat, precum și de titrul acestuia, fiindcă, precum am văzut, 0,5—4 ml ser, cu titrul 1/8 sau 1/16, nu au produs modificări ale seriei albe, pe când 10 ml ser sau mai ales 15 ml ser, cu titrul 1/256, au produs granulopenii de intensități diferite, mai accentuate după cantitățile mari de ser antileucocit. Într-adevăr, la iepurele nr. 773, la 15 minute după injectarea a 15 ml ser antileucocit cu titrul 1/256, leucocitele scad de la 6 200 la 600/mm³, iar granulocitele nesegmentate și segmentate, de la 3 125/mm³ la

58/mm³. După 3 zile de la administrarea serului, leucograma revine la valori apropiate de cele inițiale: 6 300 leucocite/mm³ și 3 780 granulocite nesegmentate și segmentate/mm³. Tot la acest iepure ne-am putut da seama de efectele dezastruoase ale serului antileucocit și asupra măduvei. La 15 minute după injecție, măduva este devastată. Elementele albe, eritroblastii și megacariocitele scad considerabil față de valorile inițiale. Valorile absolute ale elementelor mieloides nemature și mature — de la mieloblast la granulocitul segmentat — înregistrează de asemenea scăderi considerabile. Faptele acestea dovedesc că serul folosit conține anticorpi activi și pentru elementele nemature ale seriei mieloides. Suspensia de leucocite de la bolnavi de leucemie cu care am preparat serul antileucocitar conținea aproape în exclusivitate elemente din seria mieloidă, de la mieloblast la granulocitul segmentat. Modificările constatate în seria mieloidă nu sînt numai cantitative, ci și calitative, morfologice. Astfel am întilnit, în special la metamielocit, asincronisme între nucleu și protoplasmă, adică o întîrziere în maturarea protoplasmei față de nucleu. După 3 zile de la administrarea serului, măduva revine la valori normale, în afară de monocite, care înregistrează valori de trei ori mai mari față de cele inițiale, avînd în majoritate aspectul histiocitului tînăr. Asincronismele între nucleu și protoplasmă persistă, în special la promielocit și mielocit.

Alte fapte importante, necesare de subliniat, sînt lezările profunde ale seriei roșii și megacariocitare. Astfel, la iepurele nr. 773, eritroblastii scad după injectarea serului, de la 14 000/mm³ la 500/mm³. După 3 zile, urcă la 13 000/mm³. Megacariocitele scad după 15 minute de la 12/mm³, cît era valoarea lor inițială, la zero, iar după 3 zile urcă la 11/mm³. Faptele acestea implică două ipoteze explicative. Prima ipoteză ar fi că serul folosit ar conține și anticorpi eritrocitari și trombocitari, proveniți din însăși suspensia de leucocite folosită pentru prepararea serului. Aceasta conținea în cantități mici și globule roșii și trombocite. A doua ipoteză ar fi că cele trei serii — albă, roșie și megacariocitară — au antigene comune ceea ce explică posibilitatea serului antileucocit de a provoca modificări și pe celelalte două serii. De altfel, J. D a u s s e t susține că între leucocitele și hematiile aceluiași individ ar exista o comunitate antigenică.

CONCLUZII

1. Inocularea repetată intraperitoneală la iepure a leucocitelor umane provenite de la bolnavi de leucemie mieloidă cronică produce un ser de iepure antileucocit uman cu titru ridicat.

2. Serul antileucocit uman injectat intravenos la iepuri normali produce, la 15 minute după injecție, leucopenii de intensități variate, după cantitatea și titrul serului.

3. Inocularea intravenoasă a unei cantități mai mari de ser anti-leucocitar (15 ml) cu un titru relativ ridicat (1/256) provoacă, după 15 minute, leziuni profunde medulare, influențînd cele trei serii: albă, roșie și megacariocitară.

4. Iepurii martori, injectați cu aceleași cantități de ser normal de iepure, nu au prezentat modificări hematologice.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИММУНОЛОГИЧЕСКИХ ЛЕЙКОПЕНИЙ В ЭКСПЕРИМЕНТЕ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Путем повторного внутрибрюшинного введения кролику лейкоцитов, взятых от субъектов, страдающих хронической миелоидной лейкемией, авторы получили сыворотку против лейкоцитов человека, имеющую высокий титр (1/256). При внутривенном введении этой сыворотки нормальным кроликам наблюдается через 15 минут после инъекции развитие лейкопении, интенсивность которой зависит от количества введенной сыворотки. Самые резкие поражения костного мозга и крови отмечались при введении 15 мл сыворотки. В одном из случаев наблюдалось снижение количества лейкоцитов до 600 лейкоцитов на 1 мм³ при одновременном запустении костного мозга. У контрольных животных, которым вводили те же количества нормальной сыворотки кролика, не отмечалось гематологических изменений.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LES LEUCOPÉNIES IMMUNOLOGIQUES

RÉSUMÉ

Par inoculation intrapéritonéale répétée, chez le Lapin, de leucocytes humains provenant de leucémies myéloïdes chroniques, les auteurs ont obtenu un sérum antileucocytaire humain ayant un titre élevé (1/256). Injecté par voie intraveineuse à des lapins normaux, ce sérum produit au bout de 15 minutes des leucopénies d'intensité variable selon la quantité utilisée. Les plus graves lésions médullo-sanguines ont été obtenues par injection de 15 cm³ de sérum. Dans un cas, on a enregistré une très forte leucopénie (600 leucocytes par mm³), accompagnée d'une dévastation de la moelle. Les lapins témoins, auxquels on administre les mêmes quantités de sérum normal de lapin, n'accusent aucune modification hématologique.

BIBLIOGRAPHIE

1. Cajano A. e Maurea C., *Sieri anticellule et antiorgano (Ricerche sperimentali). Sieri antileucocitario (Etere immunisiero antileucociti di Cvia)*, Haematologica, 1950, nr. 34, p. 410.
2. Chew W. B., Stephens R. a. Lawrence J. S., *Antilymphocytic serum*, J. Immunol., 1937, nr. 33, p. 2171.
3. Cruikshank A. H., *Antilymphocytic serum*, Brit. J. exp. Path., 1941, nr. 22, p. 1926.
4. Dausset J., *Agranulocytoses et leucopénies par auto-anticorps. Les maladies avec auto-anticorps*, Paris, Ed. Masson, 1955, p. 179.

5. Delaunay A., Pages J. et Maurin M., *Étude d'un sérum antileucocytaire. Mise au point d'une nouvelle méthode de titrage. Mécanisme de son action in vivo. Nouvelles observations sur l'inhibition de la diapédèse*, Ann. Inst. Pasteur, 1947, nr. 73, p. 7.
6. Finch S. C., Ross J. F. a. Ebaugh F. G., *Immunologic mechanism of leucocytes abnormalities*, J. Lab. clin. Med., 1953, nr. 42, p. 555.
7. Dumitrescu M., Dimitriu O. și Micu D., *Contribuții la studiul imunoleucopeniilor*. Comunicările Acad. R.P.R., 1957, t. VII, nr. 2, p. 291.
8. Hulper W. a. Russel R., *Action of leucocytic serum on tissue cultures*, Arch. Path., 1932, nr. 13, p. 584.
9. Ledingham J. C. G. a. Bedson S. P., *Experimental Purpura*, Lancet, 1915, nr. 1, p. 311.
10. Leschke E., *Über Leukozyten auflösende Immunstoffe*, Z. Immun. Forsch., 1913, nr. 16, p. 627.
11. Steinberg B. a. Martin R. A., *Leuco-agglutination differentiation of normal leucocytic and leucemic cell types*, J. Immunol., 1946, nr. 52, p. 71.

CERCETĂRI ASUPRA TULBURĂRILOR DE COAGULARE ÎN LEUCOZE *)

DE

S. IAGNOV

MEMBRU CORESPONDENT AL ACADEMIEI R.P.R.

D. MICU și ȘT. MAXIMILIAN

Progresele realizate în domeniul coagulării în ultimul deceniu au contribuit în mare măsură la precizarea cadrului clinic și hematologic, precum și la îmbogățirea terapiei a numeroase afecțiuni din capitolul diatezelor hemoragice. Au rămas însă insuficient studiate, sub raportul coagulării, unele fenomene hemoragice apărute în bolile de sistem sanguin, cum ar fi leucozele. Literatura existentă referitoare la sindromul hemoragic din leucoze se preocupă mai mult de alterările vasculare (Mallarmé, Croizat, Favre-Gilly, Tzank, Soulier, Dausset, Alexeev, Pisciotta, Schulz, Chevallier, Fiehrer) și mai puțin de tulburările de coagulare. În ultimii ani au apărut lucrările lui Brambel (1950), Stefanini (1951), Samama și Colombani (1956), care au cercetat numai variațiile timpului Quick în leucoze.

De aceea, în lucrarea de față, noi am abordat studiul procesului coagulării în leucoze, folosind multiplele teste utilizate actualmente în studiul coagulării.

MATERIAL ȘI METODE

Cercetările noastre au fost făcute pe un număr de 21 de bolnavi de leucoze, dintre care 5 limfocitice cronice, 10 mielocitice cronice și 6 leucoze acute. Examenele hematologice medulo-sanguine au fost făcute întotdeauna la începutul internării și apoi, în cursul spitalizării, la diferite intervale de timp, iar testele de coagulare au fost de asemenea efectuate la începutul internării și repetate o dată cu apariția unor noi manifestări

*) Comunicare prezentată la Institutul de terapie al Academiei R.P.R., în ședința din 3 februarie 1958.

hemoragice, precum și în cazul în care cele existente au suferit agravări sau ameliorări.

Testele folosite pentru investigarea coagulării sîngelui au fost : timpul de coagulare a sîngelui total în eprubetă (Lee și White); timpul de coagulare al plasmei citratate, sedimentate spontan și recalcificate cu clorură de calciu sol. M/40 (timpul lui Howell); timpul de coagulare a plasmei citratate, sedimentate spontan și recalcificate cu clorură de calciu substanță (timpul lui Howell modificat de unii dintre noi); retractoria cheagului, citită pînă la trei ore sau chiar și la 24 de ore, atunci cînd existau întîrzieri mari; trombocitemia (după metoda Cristensen); complexul protrombinic (P.P.P. = protrombină, proconvertină, proaccelerină = timpul lui Quick); timpul de protrombină-proconvertină (P.P.); timpul de protrombină propriu-zisă (P.); timpul consumului de protrombină sau protrombina reziduală (după tehnica lui Soulier).

Aceste teste au fost executate după tehnicile uzuale, iar examenele hematologice și medulare, după tehnicile utilizate de noi în cercetări anterioare.

REZULTATE

Rezultatele cercetărilor noastre sînt prezentate în trei tabele și anume cele obținute în limfocitoza cronică în tabelul nr. 1, cele ale mieloleucozei cronice în tabelul nr. 2, iar cele ale leucozei acute în tabelul nr. 3. Fiecare tabel conține, pe lîngă rezultatele testelor de coagulare, și o apreciere a fragilității vasculare, care este notată cu —, +, ++, după absența sau intensitatea perturbărilor capilare.

După cum se poate urmări pe aceste tabele, în limfocitozele cronice s-au înregistrat în general alterări minime ale coagulogramei. Astfel, testele care apreciază gradul de coagulare globală a sîngelui total sau a plasmei (timpul Lee și White, timpul Howell și Howell modificat) au rămas în limite normale la 4 din cei 5 bolnavi studiați. Retractoria cheagului s-a efectuat întotdeauna în limitele de timp normale. Testele pentru studiul complexului protrombinic (timpul Quick, timpul de protrombină-proconvertină (P.P.), timpul de protrombină propriu-zisă (P) și timpul consumului de protrombină) au înregistrat valori normale în 3 din 5 cazuri. În celelalte 2 cazuri, determinările de protrombină au arătat prelungiri de timp. În unele din aceste cazuri, am constatat și o scădere a trombocitemiei. Timpul consumului de protrombină a rămas întotdeauna în cadrul normalului. Probele de fragilitate vasculară au rămas la toți bolnavii negative. Adăugăm că bolnavii nu au prezentat semnele clinice de diateză hemoragică.

Examenle hematologice efectuate au arătat în sîngele periferic o limfocitoză mai mult sau mai puțin evidentă, iar în măduvă, întotdeauna, o metaplazie limfoidă.

În mieloleucozele cronice, toți bolnavii, fără excepție, au prezentat tulburări de intensitate variabilă ale coagulogramei, evidențiate prin pozitivitatea unuia sau, mai frecvent, a mai multora dintre testele aplicate.

Testele de apreciere a coagulării globale au fost normale numai în 6 din 15 determinări. În peste jumătate din cazuri, timpul lui Howell a fost alungit. La patru dintre bolnavi, retractoria cheagului a fost incompletă la 3 ore. Trombocitemia a rămas în limite normale numai la 3 dintre bolnavi. În rest, la unul a coborât sub limita inferioară a normalului, iar la ceilalți a depășit limita superioară a normalului, mergând în unele din cazuri pînă la $540\,000/\text{mm}^3$.

Testele pentru studiul complexului protrombinei și al componentelor sale au fost pozitive în toate cazurile; de cele mai multe ori numai unul dintre ele, dar destul de frecvent două sau chiar toate cele trei teste cercetate. Trebuie semnalat și faptul că, dintre rezultatele normale ale acestor teste, multe se situează spre limita superioară. Cel mai frecvent a fost găsit prelungit timpul lui Quick, anume în 4/5 din determinări. S-au observat concomitent sau separat perturbări ale protrombinei-proconvertinei, ale protrombinei propriu-zise sau, simultan, ale celor două teste. La trei bolnavi am observat alungiri ale timpului de protrombină propriu-zisă, fără ca acesta să influențeze timpul Quick. Timpul consumului de protrombină, în 50% din determinări, a prezentat valori sub limita inferioară a normalului, cuprinse între 15 și 41 secunde, iar în rest, în cele mai multe cazuri la limita inferioară a normalului, dovedind prin aceasta o proastă utilizare a protrombinei în procesul trombinoformăției. Investigările întreprinse în direcția fragilității capilare au rămas negative, cu excepția unui singur caz, la care au fost slab pozitive. Acest bolnav prezenta epistaxisuri repetate.

Examenle hematologice au arătat întotdeauna în singele periferic o hiperleucocitoză (care în unul din cazuri a ajuns la $600\,000/\text{mm}^3$) prin hipergranulocitoză cu elemente nemature, iar în măduvă, o hiperplazie cu hiperactivitate mieloidă. Este de reținut că numai doi bolnavi au prezentat semne de hemoragie.

În leucozele acute, tulburările de coagulare par și mai evidente, depășind în intensitate pe cele întâlnite în mieloleucozele cronice. Testele de apreciere a coagulării globale au fost pozitive în jumătate din cazuri. Retracția cheagului a fost anormală în 4 din 6 cazuri. Trombocitemia a fost mult scăzută, ajungînd într-un caz la valoarea extremă de 9 000 de elemente pe mm^3 . Complexul protrombinic a prezentat valori depășind în toate cazurile limita superioară a normalului, fără să treacă însă de 24 de secunde. Componentele complexului protrombinic, protrombina propriu-zisă și mai ales protrombina-proconvertina au prezentat, de cele mai multe ori, valori patologice, depășind limita superioară a normalului. Consumul de protrombină a fost defectuos la 3 din cei 6 bolnavi, în unul din cazuri coborînd chiar pînă la 10 secunde. Investigarea fragilității vasculare ne-a relevat în toate cazurile alterări relativ intense.

Examenle hematologice au arătat în singele periferic celule tinere nediferențiate în cantități variabile, iar în măduvă, prezența acestora în exclusivitate.

Toți acești bolnavi aveau echimoze și gingivoragii de diverse intensități; astfel, bolnava L. E. prezenta epistaxis și peteșii, iar bolnava St. P., o hemoragie abundentă după o extracție dentară.

DISCUȚII

După cum reiese din tabelele anexate și din expunerea rezumativă a acestora, tulburările de coagulare, evidențiate prin aplicarea testelor utilizate de noi, prezintă o frecvență deosebită, după cum este vorba de o leucoză cronică sau acută. Astfel, în limfocitoza cronică, coagulograma nu a arătat tulburări decât în 33% din cazuri, acestea fiind de o intensitate relativ redusă. În mieloleucozele cronice și în leucozele acute, testele utilizate au evidențiat în toate cazurile tulburări de intensitate variabilă, care par a fi mai intense și mai extinse în leucozele acute decât în mieloleucozele cronice.

Testele care fac o apreciere globală a tuturor factorilor ce participă la procesul coagulării (timpul Lee și White, timpul Howell și timpul Howell modificat) nu ne-au orientat suficient în clinică și prognosticul bolnavilor cercetați de noi. Astfel, am întâlnit cazuri fără semne clinice ale vreunei diateze hemoragice, la care aceste teste înregistrau valori patologice și invers, valori normale acolo unde exista un sindrom hemoragic evident.

Din cercetarea rezultatelor obținute s-a mai putut vedea că și testul retracției cheagului nu ne orientează decât în asociere cu celelalte teste. În ceea ce privește trombocitemia, nu am putut lega gradul hiperplachetozelor din mieloleucozele cronice de unele semne hemoragice. În cazul trombopeniilor însă, am avut prilejul să ne convingem de importanța deosebită a intensității scăderii. Astfel, în unele din aceste cazuri, cifrele mult crescute ale timpului de coagulare a singelui total, timpul Howell și timpul Howell modificat, privite în raport cu celelalte teste, nu puteau fi explicate decât printr-o întârziere în tromboplastinoformație. Pentru a verifica acest fapt, am aplicat testul Biggs și Douglas — test de apreciere a tromboplastinoformației — care a arătat o întârziere mare. Această perturbare s-a corectat cu trombocite normale. Desigur că în cazul nostru a avut repercusiune asupra coagulării, nu numai intensitatea trombopeniei, ci și calitatea trombocitelor.

Revenind la hiperplachetozele întâlnite, în mai mult de jumătate din determinările efectuate în mieloleucozele cronice, credem că, cu tot excesul de trombocite, mecanismul coagulării este în mare măsură influențat. Owen a arătat că, în mod normal, 6% din proaccelerina plasmatică este adsorbită de plachete. Se poate susține că orice hiperplachetoză, în raport cu intensitatea ei, va antrena o supraadsorbție de proaccelerină plasmatică, rezultând o hipoproaccelerinemie plasmatică. Recent, au fost publicate cazuri de intensă hiperplachetoză însoțită de diateze hemoragice.

Complexul protrombinic, explorat prin timpul Quick (timp de activitate protrombinică globală) și componentele sale urmărite de noi: timpul de protrombină-proconvertină și timpul de protrombină propriu-zisă, a rămas în mieloleucozele cronice și în leucozele acute numai rareori nealterat.

După numeroși autori, alungirea timpului Quick în leucoze este în raport cu un deficit de acceleratori. Astfel, Stefanini (1951) și Brambel (1950) au găsit o hipoaccelerinemie la leucemici. Dintre acceleratori, în cercetarea noastră, nu ne-am ocupat decât de procon-

vertină, urmărită prin timpul de protrombină-proconvertină (P.P.) care a fost alungit în jumătate din determinările efectuate.

În ceea ce privește etiologia alterărilor complexului protrombinic și a componentelor sale, unii autori (Stefanini, Brambel, N. del Bonno și G. Pasero) o atribuie infiltrației masive a ficatului de către celule leucozice. Se admite că protrombina și acceleratorii ei sînt produși în ficat, de unde valoarea determinării activității lor ca test funcțional hepatic (Alagille, Hartmann și Fauvert (1953)). Noi nu am putut face o legătură mai strînsă între gradul hepatomegaliei și modificările complexului protrombinic. De asemenea, reacțiile de disproteinemie, efectuate tuturor bolnavilor studiați, nu au arătat modificări demne de semnalat decît destul de rar (sulfatul de cadmiu și timolul au fost slab pozitive în 10% din cazuri). De altfel și Myhre (1955), care a urmărit reacția timolului la 52 de bolnavi de leucoze, găsind în unele cazuri cifre ușor crescute, consideră că nu există nici o legătură între aceste valori pe de o parte și formula leucocitară, trombocitemie și protrombină, pe de altă parte.

Confruntarea variațiilor complexului protrombinic și a componentelor sale cu faptele clinice arată că, de cele mai multe ori, ele merg mîna în mîna cu evoluția leucozei, aceste modificări constituind un element important pentru prognostic.

Unul din testele de coagulare pe care noi l-am remarcat ca deosebit de valoros pentru clinica și prognosticul leucozelor este timpul consumului de protrombină. Prin acest test se pot investiga în mod indirect factorii tromboplastinici trombocitari și plasmatici, elemente cu funcții importante în mecanismul coagulării. În limfocitoze, testul consumului de protrombină rămîne în limite normale, în timp ce în mielocitoze și în leucoze acute înregistrează valori patologice în jumătate din determinări. În mod indirect, putem face aprecierea că, deși în mielocitoze este mai curentă hiperplachetoza, iar în leucoze acute hipoplachetoza, indiferent de aceste variații cantitative, există în ambele, deopotrivă, un deficit în ceea ce privește factorii tromboplastinici.

Comparînd faptele clinice cu alterările consumului de protrombină, am observat în general că acesta din urmă merge aproape totdeauna paralel cu felul evoluției celor trei tipuri de leucoze, prezența acestor alterări constituind un indiciu de gravitate a bolii. Chiar și în cadrul izolat al fiecărui caz în parte, acest test a fost deosebit de prețios în ceea ce privește completarea datelor clinice și, mai ales, pentru stabilirea prognosticului. Astfel, în cursul leucozelor care evoluau favorabil, consumul de protrombină oscila între valorile normale, iar acolo unde existau agravări clinice sau hematologice, apăreau tulburări ale acestui test. Ne-am convins că aceste modificări sînt cu atît mai intense, cu cît boala evoluează mai rapid și cu cît gravitatea ei este mai mare. El întovărășește recrudescențele bolii și revine la normal adesea după remisiuni. O profundă alterare a consumului de protrombină are deci o semnificație prognostică gravă.

Un interes deosebit prezintă compararea rezultatelor coagulogramelor cu studiul comportamentului peretelui vascular. Bolnavii la care unul sau mai multe dintre testele coagulogramei erau pozitive, dar nu aveau

Tabelul
Tulburări de coagulare la

Nr.	Nume	Semne hemoragice	Timpul Lee și White	Timpul Howell	Timpul Howell modificat	Retracția cheagului
Valori normale		—	8—12 min	1 min 45 s— 3 min	5 min 30 s— 8 min 30 s	completă la 3 ore
1	M. I.	absente	7 min 30 s	2 min 37 s	5 min 12 s	normală
2	V. V.	absente	5 min	1 min 55 s	3 min 40 s	normală
3	D. S.	absente	8 min 25 s	2 min 40 s	4 min 45 s	normală
4	M. I.	absente	5 min 70 s	3 min 13 s	5 min 10 s	normală
5	B. I.	absente	12 min 10 s	4 min 22 s	8 min 45 s	normală

Tabelul
Tulburări de coagulare la

Nr.	Nume	Semne hemoragice	Timpul Lee și White	Timpul Howell	Timpul Howell modificat	Retracția cheagului
1	V. M.	absente singerare	2 min 22 s 12 min 25 s	2 min 37 s 3 min 20 s	4 min 23 s 6 min 30 s	normală normală
2	D. D.	absente	3 min 55 s	3 min 53 s	5 min 49 s	normală
3	C. M.	absente absente	5 min 30 s 6 min	2 min 26 s 2 min 7 s	4 min 25 s 5 min 2 s	incompletă incompletă
4	F. M.	absente absente	4 min 13 min	2 min 50 s 4 min 50 s	5 min 15 s 7 min 30 s	normală incompletă
5	G. A.	absente	12 min	4 min	9 min 10 s	incompletă
6	S. A.	absente ameliorare hematologică	12 min 10 min 30 s	3 min 5 s 1 min 30 s	9 min 4 s 7 min 30 s	normală normală
7	R. M.	absente	11 min	3 min 46 s	6 min 12 s	normală
8	G. C.	epistaxis	9 min 20 s	1 min 56 s	8 min 4 s	normală
9	F. P.	absente ameliorare hematologică	10 min 30 s 13 min	3 min 9 s 4 min	9 min 2 s 11 min 10 s	normală normală
10	D. P.	melenă	6 min 55 s	2 min 57 s	6 min 30 s	incompletă

nr. 1

Hemofeleucoze cronice

Trombocite pe mm ³	Timpul Quick (P.P.P.)	Timpul de protrombină- proconvertină (P.P.)	Timpul de protrombină propriu-zisă (P.)	Timpul consumului de protrombină	Probe de fragilitate vasculară
150 000- 300 000	14—15 s	25—40 s	25—35 s	60—180 s	negative (—)
148 000	14 s	30 s	25 s	70 s	—
151 000	13 s	30 s	35 s	80 s	—
156 000	13 s	41 s	35 s	72 s	—
183 000	16 s	37 s	47 s	95 s	—
76 000	19 s	52 s	37 s	118 s	—

nr. 2

mielofeleucoze cronice

Trombocite pe mm ³	Timpul Quick (P.P.P.)	Timpul de protrombină- proconvertină (P.P.)	Timpul de protrombină propriu-zisă (P.)	Timpul consumului de protrombină	Probe de fragilitate vasculară
156 000 165 000	15 s 20 s	32 s	44 s	117 s	—
170 000	15 s	36 s	40 s	60 s	—
384 000 384 000	17 s 18 s	26 s 30 s	30 s 35 s	124 s 68 s	— —
316 000 318 000	19 s 20 s	34 s 95 s	46 s 45 s	68 s 20 s	— —
420 000	25 s	90 s	60 s	30 s	—
200 000 372 000	22 s 18 s	50 s 40 s	25 s 30 s	40 s 61 s	— —
540 000	19 s	31 s	32 s	60 s	—
52 000	13 s	30 s	43 s	20 s	+
384 000 262 000	37 s 23 s	72 s 75 s	29 s	41 s 20 s	— —
155 000	24 s	105 s	37 s	15 s	—

Tabelul

Tulburări de coagulare

Nr.	Nume	Semne hemoragice	Timpul Lee și White	Timpul Howell	Timpul Howell modificat	Retracția cheagului
1	Z. G.	gingivoragii agravare hematologică	11 min 30 s 22 min 10 s	2 min 30 s 6 min 15 s	5 min 45 s 10 min 15 s	absentă incipientă
2	L. E.	epistaxis echimoze	8 min 40 s	2 min 10 s	5 min 6 s	completă
3	S. L.	absente	8 min 54 s	2 min 38 s	5 min 11 s	completă
4	T. M.	absente	4 min	2 min 25 s	5 min 26 s	incompletă
5	S. P.	hemoragii postextracție dentară	14 min	2 min 55 s	9 min 2 s	incompletă
6	D. E.	absente	14 min 20 s	3 min 56 s	9 min 2 s	incompletă

pozitive testele de explorare capilară, nu prezentau semne clinice hemoragice. Dimpotrivă, cazurile cu teste vasculare pozitive au prezentat întotdeauna și modificări mai mult sau mai puțin intense ale coagulării. În plus, în mai toate aceste din urmă cazuri, au existat concomitent și diverse manifestări hemoragice : epistaxis, echimoze, peteșii, gingivoragii.

În special cuplarea leziunilor peretelui capilar cu alterări ale consumului de protrombină — care, după cum am subliniat, este unul dintre cele mai valoroase teste de coagulare — corespunde în general unor semne hemoragice evidente și alcătuiește un element important pentru un prognostic sever. Din aprecierea conomitentă a aspectului coagulogramei și a rezistenței vasculare reies și concluzii practice pentru conduita terapeutică din sindroamele hemoragice ale leucozelor, concluzii care dirijează atenția spre corijarea defecțiunii conținutului, a conținătorului sau a ambelor elemente.

CONCLUZII

1. Testele de coagulare, în cazurile de leucoze acute și cronice, cu sau fără sindrom hemoragic, dau în general orientări prețioase pentru clinica, prognosticul și terapia acestor afecțiuni ; semnificația lor rămâne însă inegală, de la un test la altul.

nr. 3

la leucoze acute

Trombocite pe mm ³	Timpul Quick (P.P.P.)	Timpul de protrombină- proconvertină (P.P.)	Timpul de protrombină propriu-zisă (P.)	Timpul consumului de protrombină	Probe de fragilitate vasculară
40 000 32 000	15 s 16 s	44 s	33 s	115 s 165 s	+ ++
9 000	19 s	38 s	32 s	10 s	++
64 000	24 s	41 s	47 s	49 s	+
32 000	22 s	54 s	35 s	126 s	++
21 000	18 s	42 s	30 s	25 s	++
126 000	18 s	84 s	30 s	165 s	-

2. Se întâlnesc anomalii ale coagulogramei mai rar în limfocitozele cronice și mai frecvent în mielocitozele cronice și în leucozele acute, la acestea din urmă fiind chiar mai intense.

3. Testele pentru aprecierea globală a coagulării, retractorul cheagului și trombocitemia ne orientează numai în asocieri cu alte teste cum sînt complexul protrombinic cu acceleratorii, consumul de protrombină, testul lui Biggs și Douglas pentru aprecierea tromboplastinoformatei.

4. Timpul de activitate protrombinică globală (timpul Quick) a fost găsit alungit la 4/5 din determinările făcute, fără însă să depășească 37 s. Se pare că alungirea ține de un deficit de acceleratori (proaccelerină-proconvertină). Confruntarea variațiilor complexului protrombinic și a componentelor sale cu faptele clinice arată că, de cele mai multe ori, merge mîna în mîna cu gravitatea crescîndă a leucozei, constituind un indiciu de ameliorare sau de agravare a bolii.

5. Testul consumului de protrombină este deosebit de valoros pentru clinică și prognosticul leucozelor. El întovărășește recrudescențele bolii și revine la normal adesea după emisiuni, iar o profundă alterare are o semnificație prognostică gravă.

6. Alterările coagulogramei însoțite de teste de fragilitate vasculară pozitive coexistă de cele mai multe ori cu diverse manifestări hemoragice: epistaxis, echimoze, peteșii, gingivoragii. Aprecierea concomitentă a coagulogramei și a fragilității vasculare poate duce la concluzii practice pentru conduita terapeutică din sindromul hemoragic al leucozelor, dirijînd atenția spre corectarea tulburării sanguine, vasculare sau a ambelor elemente.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАРУШЕНИЙ СВЕРТЫВАЕМОСТИ КРОВИ ПРИ ЛЕЙКОЗАХ КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Пользуясь существующими в данный момент тестами для исследования свертываемости крови, авторы исследовали нарушения свертываемости крови, отмеченные в 21 случае хронического и острого лейкозов. Они отмечали аномалии коагулограммы реже при хронических лимфолейкозах и чаще при хронических миелолейкозах и при острых лейкозах, причем в последних нарушения были более резкими.

Примененные тесты дают вообще ориентировочные данные, ценные для клиники, прогноза и терапии этих заболеваний. Однако их значение не одинаково при всех тестах. Так, тесты для общего определения свертываемости, сокращение сгустка и тромбоцитемия имеют малое значение. Протромбиновый комплекс и его компоненты идут обычно параллельно возрастанию тяжести лейкоза, являясь показателями улучшения или ухудшения течения болезни. Авторы считают исключительно ценным тест потребления протромбина, так как оно сопровождается обострениями болезни и часто возвращается к норме после ремиссий, а его глубокое извращение имеет неблагоприятное значение для прогноза. Одновременное исследование коагулограммы и хрупкости сосудов ведет к практическим выводам в отношении проведения лечения при геморрагическом синдроме лейкозов.

RECHERCHES SUR LES TROUBLES DE COAGULABILITÉ DANS LES LEUCOSES

RÉSUMÉ

Les auteurs étudient les troubles de la coagulation constatés dans 21 observations de leucose, chronique ou aiguë; ils appliquent les tests courants d'examen de la coagulation. Ils ont noté des troubles de la coagulation, plus rares dans les lympho-leucoses chroniques, plus fréquents dans les myélo-leucoses chroniques et les leucoses aiguës; dans ces dernières, les troubles sont encore plus intenses.

Les tests appliqués fournissent en général des indications précieuses pour la clinique, le pronostic et le traitement de ces affections, mais d'un test à l'autre leur signification est inégale. Ainsi, les tests permettant l'appréciation globale de la coagulation, la rétractibilité du caillot et la thrombocytemie n'ont qu'une valeur réduite. Le complexe prothrombinique et ses éléments ont le plus souvent une évolution parallèle à la gravité progressive de la maladie et constituent donc un indice d'amélioration ou d'aggravation de la leucose. Les auteurs attribuent une valeur particulière au test de consommation de la prothrombine, car il accompagne les rechutes de la maladie et revient souvent au normal après les

rémissions; une profonde altération de ce test constitue une donnée de pronostic des plus graves. L'étude concomitante du coagulogramme et de la fragilité vasculaire conduit à des conclusions pratiques au sujet de la conduite thérapeutique à tenir dans le syndrome hémorragique des leucoses.

BIBLIOGRAFIE

1. Alexeev G. A., *Leucozele*, București, Ed. de stat, 1952.
2. Alagille D., Hartmann L. et Fauvert R., *Sem. hôp.*, 1953, nr. 66, p. 3375.
3. Biggs R. M. a. Douglas A. S., *J. Clin. Path.*, 1953, nr. 6, p. 23.
4. Fiehrer A. et Foubert F., *Rev. Path. gén.*, 1957, nr. 685, p. 291.
5. Fiehrer A. et Guillot M., *Le Sang*, 1955, nr. 6, p. 592.
6. Fiehrer A., *Rev. Path. gén.*, 1957, nr. 688, p. 725.
7. Howell W. H., *Amer. Physiol.*, 1911, nr. 40, p. 526.
8. Iagnov S., Cosmulescu I., Saragea M. și Micu D., *Bul. științ. Acad. R.P.R.*, Seria B, 1949, t. I, nr. 4, p. 379.
9. Iagnov S. și Kreindler F., *Cirozele ficatului*, București, Ed. medicală, 1955.
10. Mallarmé J., *Rév. Hémat.*, 1947, nr. 2, p. 60.
11. Pisciotta A. V. a. Schultz E. I., *Amer. exp. J. Med.*, 1955, t. 19, nr. 5, p. 824.
12. Samama M. et Colombani J., *Le Sang*, 1956, nr. 4, p. 304.
13. Serafini U. M., Centaurelli G. e Muzzolini M., *Progresso Med.*, 1956, nr. 20, p. 616.
14. Soulier J. P. et Larrieu M. J., *Le Sang*, 1957, nr. 2, p. 113.
15. — *Le Sang*, 1952, nr. 2, p. 549.
16. Tzank A., Soulier J. P. et Dausset J., *Sem. hôp.*, 1950, nr. 56, p. 2982.

ASUPRA CANCERULUI VEZICULEI BILIARE ȘI AL CĂILOR BILIARE EXTRAHEPATICE *)

DE

I. FĂGĂRĂȘANU

MEMBRU CORESPONDENT AL ACADEMIEI R.P.R.,

D. ALOMAN și N. COSTESCU

După constatările noastre și după majoritatea chirurgilor care s-au ocupat de această problemă, cancerul veziculei biliare se dezvoltă, în imensa majoritate a cazurilor, pe vezicule care conțin calculi.

Pe statistica noastră cuprinzând 1100 de operații hepato-biliare, cancerul veziculei biliare și al căilor biliare extrahepatice a fost găsit în 77 de cazuri, dintre care 59 localizate la nivelul veziculei biliare, 16 la nivelul căii biliare principale și 2 la nivelul ampulei lui Vater.

În această comunicare prezentăm câteva considerații privind frecvența cancerului veziculei biliare și al căilor biliare extrahepatice, raportate, pe de o parte, la totalitatea operațiilor hepato-biliare efectuate de noi și, pe de altă parte, la frecvența litiazei veziculei biliare și a canalului hepato-coledoc.

Din confruntarea acestor date decurg o serie de deducții foarte interesante privind patogenia și tratamentul acestei localizări a cancerului.

Datele pe care le posedăm asupra operațiilor efectuate înainte de 1949 fiind incomplete, vom utiliza numai observațiile privind bolnavii operați în ultimii opt ani, care se cifrează la 720 de operații hepato-biliare.

Din acești 720 de bolnavi, 42 prezentau cancere ale veziculei și căilor biliare extrahepatice, dintre care 29 cancere ale veziculei biliare, 11 cancere ale căii principale și 2 cancere ale ampulei lui Vater.

În ceea ce privește sexul bolnavilor suferinzi de cancer al veziculei biliare, constatăm că au fost 25 de femei și 4 bărbați, adică în 86,2% din cazuri era vorba de femei.

În 23 de cazuri s-a notat prezența calculilor, ceea ce înseamnă că în 80% din cazuri a fost găsită concomitența cancerului cu litiaza biliară. Această cifră este însă, după părerea noastră, inferioară realității, deoarece

*) Comunicare prezentată la Sesiunea științifică a Institutului de terapeutică, în ședința din 27 septembrie 1957.

în cazurile foarte avansate, în care nu s-a făcut decît o laparotomie exploratoare, a fost foarte greu să se precizeze dacă există sau nu calculi în vezicula biliară, aceasta fiind înglobată cu totul în blocul neoplazic.

Dacă comparăm cifrele care exprimă raportul frecvenței colelitiazei la bărbați și la femei, constatăm că același raport este păstrat și în ceea ce privește cancerul veziculei biliare.

Această constatare este unul dintre argumentele cele mai convingătoare asupra rolului litiazei în apariția cancerului veziculei biliare.

În cazurile de cancer al veziculei biliare unde coexistența colelitiazei nu a fost constatată, cifrele au fost sensibil egale pentru ambele sexe, ceea ce arată că nu există o predispoziție specială a sexului feminin pentru cancerul veziculei biliare, în afara colelitiazei.

Cel mai tânăr dintre bolnavi avea 40 de ani și cel mai vîrstnic 79 de ani. Frecvența cea mai mare a fost găsită de noi în grupa de vîrstă între 50 și 59 de ani (16 bolnavi).

Riscul de cancerizare a colecistului variază după diverși autori între 1 (Brooke-Roberts) și 8,5 % (E. A. Graham).

În statistica noastră, riscul de cancerizare a fost de 5,76 %.

Dacă comparăm cifrele de mai sus cu cifrele date de statistici mai vechi, care arată un risc de cancerizare mult mai mare (Riedel 9%; Schroeder 14%; Kehr 16%) se poate constata o ameliorare simțitoare, care poate fi explicată prin faptul că intervenția chirurgicală pentru litiaza veziculei biliare a intrat în practica curentă și se face cu mult mai frecvent și mai sistematic decît în urmă cu 40—50 de ani. Singurul tratament cu adevărat eficace pînă în prezent a rămas tratamentul profilactic, deoarece diagnosticul de cancer al veziculei biliare nu poate fi precizat decît într-o fază foarte avansată a bolii, atunci cînd o intervenție chirurgicală, oricît de largă, nu mai este capabilă să oprească evoluția fatală.

Cercetările experimentale ale lui Leitch (1926), ale lui Petrov și Krotkina, precum și cele întreprinse de noi în 1950 în colaborare cu Victoria Zinea, au demonstrat rolul iritației mecanice a calculilor în prezența noroiului biliar, care conține un potențial cancerigen remarcabil, foarte apropiat de acela al metilcolantrenului, cu care colestera este înrudită din punctul de vedere a structurii chimice.

Staza biliară este deci un factor necesar pentru apariția cancerului veziculei biliare. Aceasta explică poate frecvența redusă a cancerului la nivelul căii principale, unde staza unei bile concentrate este cu mult mai rară.

Din punct de vedere anatomo-patologic, majoritatea cancerelor găsite de noi au fost adenocarcinoame. În rest, am constatat: carcinom schiros (2 cazuri), carcinom papilar (un caz), epiteliom pavimentos (un caz), o formă mixtă, în care existau zone de epiteliom pavimentos alături de adenocarcinom (un caz).

Forma mixtă se explică prin fenomenul de metaplazie tisulară. Nu este exclus ca metaplazia să fie datorită iritației cronice produsă de litiază. Noi urmărim în laboratorul de anatomie patologică al clinicii, împreună cu C. Constantinescu, problema formelor intermediare.

și a leziunilor precanceroase în litiaza veziculară, leziuni care nu au fost descrise pînă acum.

În ceea ce privește tratamentul, sîntem de acord cu majoritatea chirurgilor, care s-au ocupat de această problemă, că rezultatele îndepărtate sînt prea puțin încurajatoare, oricît de radicală ar fi operația. S-a mers pînă acolo încît s-a preconizat hepatectomia dreaptă reglată, cu colecistectomie și limfadenectomie regională în bloc, în mod sistematic, pentru cancerul veziculei biliare, oricare ar fi stadiul de evoluție. Această terapeutică, oricît de radicală ar părea, poate să fie fără rezultat durabil, dat fiind că printre cazurile noastre am găsit metastaze în lobul stîng al ficatului, în timp ce lobul drept părea puțin atins.

În toate cele 29 de cazuri observate, s-a intervenit chirurgical. În 10 cazuri nu s-a putut face mai mult decît o laparotomie exploratoare și biopsie, din cauza extinderii leziunilor sau a stării generale a bolnavilor, care nu permitea să se practice o operație mai laborioasă. În 14 cazuri s-a făcut colecistectomie. În 7 dintre aceste cazuri, cancerul a fost descoperit după deschiderea și examenul macro- și microscopic al veziculei biliare. În 2 cazuri s-a făcut hepatectomie cuneiformă și colecistectomie în bloc. Într-unul din aceste cazuri s-a asociat o coledoco-duodenostomie, iar în cel de al doilea o colectomie segmentară din transvers, la care tumoarea era aderentă. În 2 cazuri nu s-a putut face decît o colecistostomie pentru drenajul piocolecistului care însoțea neoplasmul, iar într-un caz, gastro-jejunostomie pentru fenomenele de stenoză provocate de neoplasmul care adera la antrul piloric.

Un singur bolnav a supraviețuit mai mult de un an de la operație.

Această constatare ne face să afirmăm că, în stadiul actual al cunoștințelor noastre, nu există decît un singur tratament cu adevărat eficace și anume *tratamentul profilactic*. Ablația sistematică a veziculelor biliare calculoase trebuie să fie practică la toți bolnavii, care depășesc 40 de ani, chiar dacă acești bolnavi suferă puțin sau nu suferă de loc din cauza veziculei lor calculoase.

În ceea ce privește cancerul căilor biliare extrahepatice, în statistica noastră de 720 de operații hepato-biliare efectuate în ultimii opt ani, această localizare a fost găsită în 11 cazuri, ceea ce reprezintă un procent de 1,5.

În afară de acesta, în alte 7 cazuri, căile biliare extrahepatice erau prinse în același bloc neoplazic, ca și vezicula biliară. Am considerat că în aceste cazuri, extensiunea s-a făcut de la veziculă către răspîntia căilor biliare, așa încît le-am exclus dintre cancerele căii biliare principale și le-am înglobat între cele 29 de cancere ale veziculei biliare.

Fără să fie o afecțiune frecventă, cancerul căilor biliare extrahepatice nu este totuși extrem de rar.

Neibling, Bockerty și Waugh au găsit 90 de cazuri la 14 000 de operații hepato-biliare, practicate în clinica Mayo în 10 ani, ceea ce reprezintă un procent de 0,64, în timp ce alți autori l-au întîlnit mai frecvent.

În general, se socotește că neoplasmul căilor biliare principale este aproximativ de două ori mai frecvent decât neoplasmul ampulei lui Vater și de două ori mai rar decât neoplasmul veziculei biliare.

Pînă în prezent, noi am întîlnit numai două cazuri de cancer al ampulei lui Vater, care au fost operate și diagnosticate anatomo-patologic, dar nu este exclus ca între numeroasele cazuri etichetate drept cancer al capului pancreasului și operate ca atare să fi fost vorba în realitate de cancere ale ampulei lui Vater sau cancere ale coledocului inferior, extinse la capul pancreasului.

În seria noastră de 11 bolnavi, cancerul căilor biliare extrahepatice a fost asociat cu litiaza biliară în două cazuri. Se confirmă o dată mai mult faptul că neoplasmul căilor biliare se asociază mult mai rar cu litiaza, spre deosebire de neoplasmul veziculei biliare a cărui concomitență cu litiaza se întîlnește în aproximativ 75—80% din cazuri.

Pe cîtă vreme litiaza veziculei biliare este *agentul cauzal* și este premergătoare cancerului, în neoplasmul căilor biliare, litiaza este adesea o *consecință* a stazei biliare provocată de tumoare.

Sediul cel mai frecvent al cancerelor căilor biliare este confluența hepatico-cistică, apoi, în ordine descrescîndă, confluența celor două ramuri de origine ale canalului hepatic, canalul hepatic drept, canalul hepatic stîng și, în sfîrșit, coledocul supraduodenal.

Din punct de vedere anatomo-patologic se întîlnesc două forme: nodulară și infiltrantă. Este interesant de notat că destul de frecvent forma nodulară se prezintă sub aspectul unei tumorete extrem de mici și dure, așa-zisa formă „pitică”, care are o evoluție foarte lentă. Această formă trebuie să fie cunoscută de chirurg, deoarece ea poate trece ușor neobservată în timpul operației.

Din punct de vedere microscopic, marea majoritate a cancerelor căilor biliare sînt adenocarcinoame; în statistica noastră am găsit un carcinom mucipar și zece adenocarcinoame.

Simptomatologia cancerului căilor biliare extrahepatice nu prezintă nimic caracteristic. Debutul este acel al icterelor mecanice. Lipsa colicilor în antecedentele bolnavului, precum și un prurit intens ce precede apariția icterului, sînt semne care ne ajută, uneori, în orientarea diagnosticului. De cele mai multe ori, diagnosticul precis nu poate fi stabilit decât intraoperator. Acest fapt este unul din argumentele cele mai puternice pentru grăbirea intervenției chirurgicale în orice icter mecanic. Simpla laparotomie exploratoare nu este suficientă pentru stabilirea diagnosticului; trebuie să recurgem la examinări mai complexe, printre care, cele mai valoroase ni se pîr *biopsia* și *colangiografia intraoperatorie*.

Obiectivul principal al tratamentului este de a prelungi viața bolnavului peste limita medie de supraviețuire a bolnavilor neoperați, care este de circa șase luni.

S-au încercat exereze largi ale căilor biliare cu restabilirea tranzi-tului biliar prin hepatico- sau coledoco-duodenostomie, sau prin alte operații complexe, din care nu lipsesc metode ingenioase de plastie. Într-un

astfel de caz, operat cu E. J u v a r a și C r i s t i d e la Spitalul Brîncovenesc, supraviețuirea nu a depășit cinci luni.

Constatăm că, pînă în prezent, numărul operațiilor radicale practicate este foarte restrîns.

În seria noastră de 11 cazuri, nu am avut nici un bolnav căruia să-i fi putut face o operație radicală.

Avem la îndemînă mai multe *procedee paliative* care pot să fie de un real folos bolnavilor în cazurile în care operațiile radicale nu sînt posibile. În neoplasmеle inextirpabile ale confluenței hepatico-cistice și ale canalului hepatic, în care o colecisto-gastrostomie este ineficientă din cauza blocării cisticului, am elaborat o operație originală, anastomozînd canalul segmentului III hepatic, descoperit printr-o hepatectomie segmentară în apropierea ligamentului rotund al ficatului, la o gură gastrică creiată la nivelul miciei curburi, operație pe care am denumit-o hepato-co-langio-gastrostomie.

Unul din bolnavii noștri, purtător al unui cancer al confluenței hepatico-cistice, a beneficiat de această intervenție, avînd o supraviețuire de 14 luni.

În *concluzie*, în stadiul actual a cunoștințelor noastre trebuie să tindem să evităm apariția cancerului veziculei biliare, lucru care este posibil prin extirparea profilactică a veziculelor biliare la toți bolnavii purtători de calculi, trecuți de 40 de ani, și să intervenim cît mai devreme, la bolnavii cu icter mecanic. În felul acesta vor putea fi descoperite formele incipiente ale cancerului căilor biliare, singurele care pot beneficia de un tratament radical, prin exereză și restabilirea unui tranzit normal al bilei.

Clinica a III-a chirurgicală
Spitalul „Dr. C. Davila”

О РАКЕ ЖЕЛЧНОГО ПУЗЫРЯ И ВНЕПЕЧЕНОЧНЫХ ЖЕЛЧНЫХ ПУТЕЙ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В настоящей работе рассматриваются 29 случаев рака желчного пузыря и 11 случаев рака печеночного и общего желчного протоков. Эти цифры представляют собой 4,08% и соответственно 1,5% всех операций печени и желчных путей, произведенных в течение последних 8 лет.

Приведенные статистические данные подтверждают роль желчнокаменной болезни в патогенезе рака желчного пузыря, показывая в то же время, что причинной связи между желчнокаменной болезнью и раком печеночного и общего желчного протоков не существует.

По поводу рака желчного пузыря было произведено 16 операций радикального характера (холецистэктомии, холецистогепатэктомии).

Был отмечен лишь один случай выживания, превосходящего один год. Полученные неудовлетворительные результаты подтверждают значение профилактического лечения. Авторы считают необходимым удалять желчный пузырь, содержащий камни, у всех больных старше 40 лет.

При раке печеночного и общего желчного протоков число больных, могущих быть подвергнутыми радикальной операции, не велико, а потому обычно возникает вопрос о паллиативных операциях в целях продления жизни больных. Удачными по результатам операции считаются такие, при которых послеоперационное выживание больных превосходит 6-месячный срок, являющийся средним сроком выживания неоперированных больных.

A PROPOS DU CANCER DE LA VÉSICULE BILIAIRE ET DES VOIES BILIAIRES EXTRAHÉPATIQUES

RÉSUMÉ

Ce travail présente l'étude de 29 cas de cancer de la vésicule biliaire et de 11 cas de cancer du canal hépatique et du cholédoque. Ces chiffres représentent 4,08 % et, respectivement, 1,5% du total des opérations hépato-biliaires effectuées par les auteurs au cours des huit dernières années.

Les données statistiques qu'ils présentent confirment le rôle de la lithiase, en tant qu'agent pathogène, dans le déclenchement du cancer de la vésicule biliaire et démontrent qu'entre la lithiase et le cancer du canal hépatocholédoque il n'y a pas de rapports étroits, de cause à effet.

Dans le cancer de la vésicule biliaire, les auteurs ont pratiqué 16 opérations d'un caractère radical (cholécystectomies, cholécyste-hépatectomies). Dans un seul cas, la survie a été de plus d'une année. Les faibles résultats obtenus confirment l'importance du traitement prophylactique. Les auteurs sont d'avis qu'il est nécessaire d'extirper la vésicule biliaire de tous les malades porteurs de calculs, qui ont dépassé la quarantaine.

Dans le cancer du canal hépatique et cholédoque, le nombre des malades susceptibles de subir une opération radicale est réduit; c'est pourquoi il ne s'agit, en général, que d'opérations d'un caractère palliatif, ne visant qu'à prolonger la vie des malades.

On considère comme des succès opératoires les survies qui dépassent la limite de 6 mois, chiffre qui représente aussi la moyenne de survie des malades non opérés.

CHISTE NEPARAZITARE ȘI HEMANGIOAME HEPATICE*)

DE

I. FĂGĂRĂȘANU

MEMBRU CORESPONDENT AL ACADEMIEI R.P.R.

CARUS IONESCU-BUJOR și C. CONSTANTINESCU

Chistele neparazitare și hemangioamele hepatice sînt considerate actualmente afecțiuni curabile chirurgicale. Ne-am propus ca în lucrarea de față să prezentăm experiența noastră, asupra acestor aspecte de patologie chirurgicală.

1) CHISTE NEPARAZITARE HEPATICE

Boala polichistică hepato-renală a fost descrisă de Brisbane în 1856; *chistul solitar neparazitar* a fost izolat de Michel, tot în 1856.

Am întîlnit trei cazuri de chist neparazitar hepatic, cu evoluție deosebită de la caz la caz, în raport cu forma clinică.

Observația nr. 1. Bolnava S. I., în vîrstă de 32 de ani; diagnostic: chist solitar neparazitar hepatic, subcapsular. Boala a început cu opt ani în urmă, cu dureri sub rebordul costal stîng, de intensitate mică; în ultimele șase luni, durerile au devenit insuportabile, determinînd bolnava să se interneze.

Local, palpăm o formațiune renitentă, cît o portocală mare, situată sub rebordul costal stîng.

La operație (14.I.1957), găsim o formațiune chistică hepatică superficială (mare cît un grape-fruit) pe lobul stîng. Se face colangiografie peroperatorie (fig. 1). Chistul se poate extirpa (chistectomie în sac închis). Histologic: chist neparazitar hepatic.

Vindecarea s-a produs în 12 zile.

Observația nr. 2. Bolnava P. E., în vîrstă de 58 de ani. Primul simptom, apărut de un an este o tumoare epigastrică, palpabilă; în ultimele șase luni bolnava se plînge de dureri epigastrice, survenind sub formă de crize.

La operație (20.IV.1956), descoperim o tumoare polichistică ce ocupă aproape integral ficatul stîng. Se face hepatectomie tipică stîngă totală, pe cale scizurală. Vindecată, pleacă din spital în a 14-a zi după operație.

Colangiografia postoperatorie arată aspectul normal al arborelui biliar în ficatul restant și al căilor extrahepatice. Controlată la 2 și la 18 luni, bolnava are stare generală excelentă,

*) Comunicare prezentată la Institutul de terapeutică, în ședința din 20 ianuarie 1958.

testele funcționale hepatice fiind în limite normale; urografic, distingem un chist renal stîng juxtabazinetal (de mărimea unei cireșe).

Examenul microscopic al piesei operatorii: chiste neparazitare hepatice (fig. 2).

Observația nr. 3. Bolnava W. R., în vîrstă de 45 de ani; diagnostic: boală polichistică hepato-renală, uremie. Boala, care evoluează clinic de trei ani (1953), a prezentat o agravare în ultimele două luni. La 14.XII.1956, bolnava este internată pentru a treia oară în spital pentru azotemie, grețuri, cefalee, dezorientare. La examenul clinic, găsim rinichii mult măriți, boselați.

După trei săptămîni de spitalizare, bolnava sucombă, cu fenomene de uremie.

La necropsie se constată că ambii rinichi sînt mult măriți de volum (lungime 40 cm), macro-micropolichistici. Pe suprafața ficatului (de volum normal) se văd numeroase chiste, neregulat diseminate, de mărime inegală. Pe secțiune, constatăm că sînt chiste diseminate în toți lobii hepatici; chistele sînt uni- și multiloculare (fig. 3 și 4).

Remarcăm că o soră a bolnavei prezintă, de asemenea, rinichii polichistici și uremie.

Etiopatogenie și anatomie patologică. Chistele neparazitare hepatice sînt relativ rare; pînă în 1955 s-au publicat circa 600 de observații anatomice și aproape 200 de cazuri operate.

Vîrsta medie la care se pune diagnosticul este a patra și a cincea decadă a vieții. Se observă predominanța sexului feminin (3/1). Se pare că ereditatea joacă un rol important (cazuri familiale; obs. nr. 3). Poate coexista cu alte malformații congenitale, mai ales cu boala chistică a altor organe (rinichi). Există numeroase forme de tranziție între ficatul polichistic și chistul solitar hepatic neparazitar.

Dimensiunile, localizarea și numărul chistelor variază foarte mult. Grosimea peretelui este variabilă, fiind în general mică; conținutul lichidian este clar, seros sau vîscos, și conține colesterină și resturi celulare. Microscopic, peretele apare alcătuit din trei straturi, caracteristic fiind cel intern (epitelial), care este format din celule cubice sau cilindrice. Uneori, stratul intern poate lipsi. Adesea în stratul extern se observă canale biliare și infiltrate inflamatorii; parenchimul hepatic vecin este uneori comprimat și atrofiat.

Dintre ipotezele emise pentru a explica geneza acestor chiste reținem doar teoria degenerativă (N o r r i s, T y s o n): prin extinderea procesului de degenerare, segmentare și resorbție (proces normal la canalele biliare primitive) și asupra generațiilor ulterioare, definitive de canale biliare, se produc formațiunile chistice observate la adult.

Simptome. Subiectiv, primul semn al chistului hepatic poate fi senzația de tensiune epigastrică; apoi apare o durere tenace sau sub formă de crize dureroase (obs. nr. 2). Semnele funcționale (produse de compresiunea sau deplasarea organelor din jur) sînt mai rare. Starea generală este alterată tardiv în formele fără coafectare renală.

Examenul local arată fie „ficat mare deformat și tăcut” (F i e s s i n g e r), ca în ficatul polichistic, fie o formațiune izolată renitentă, situată mai des pe lobul drept, ca în chistul solitar. Pentru precizarea diagnosticului sînt utile: radiosopia cu pneumoperitoneu, irigosopia, angiografia și colangiografia. Probele de disproteinemie rămîn, în general, în limite normale.

Evoluția este progresivă. Chistele neparazitare se manifestă clinic la 30—40 de ani. Boala îmbracă diferite forme clinice, astfel se întîlnește



Fig. 1. — Cazul S. I. Chist ne parazitar hepatic. Canalul hepatic stîng este amputat, fiind comprimat de chistul ne parazitar (colangiografie intraoperatorie).



Fig. 2. — Cazul P. E. Chist ne parazitar hepatic. În centru se văd două chiste mici cu perete subțire ; sus, în dreapta, se observă peretele gros al unui chist mai mare (microfotografie).

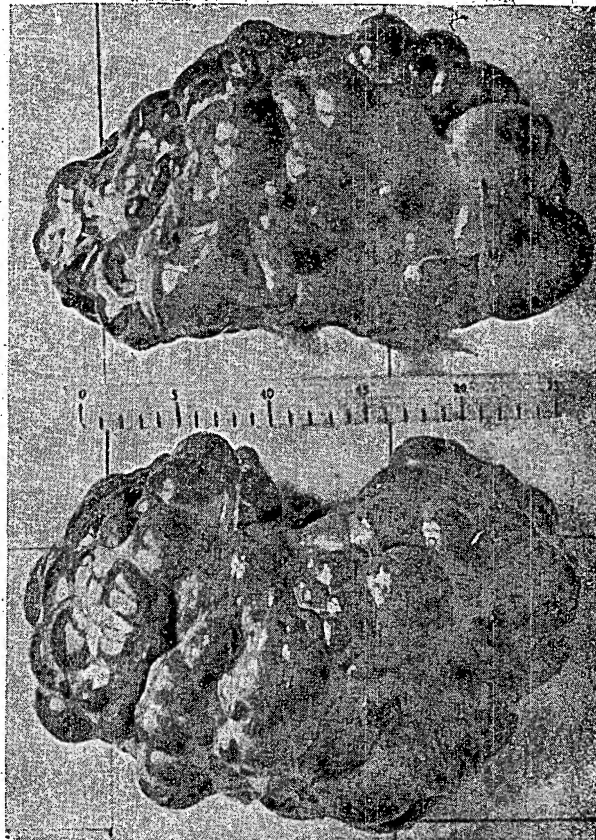


Fig. 3. — Cazul W. R. Rinichi polichistici, măriți și deformați de numeroase chiste.

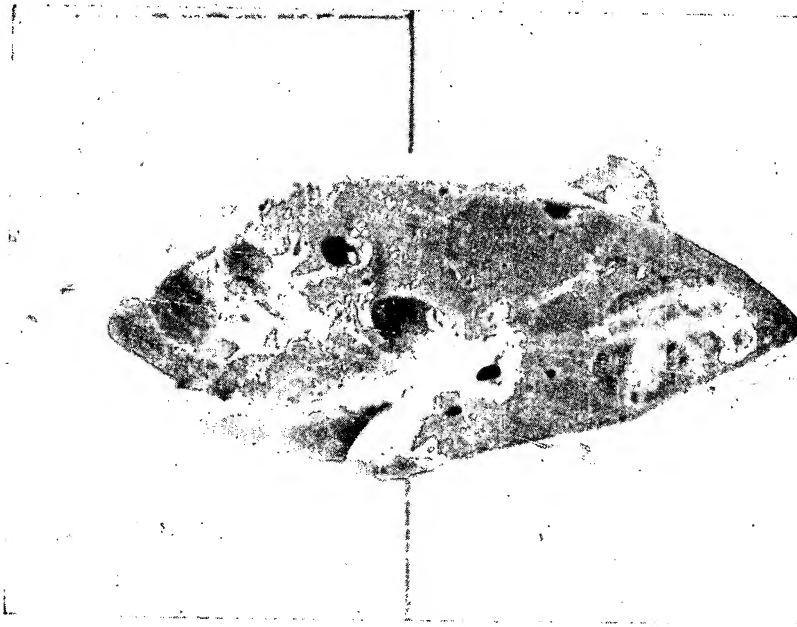


Fig. 4. — Cazul W. R. Ficat polichistic. Pe secțiune se văd chiste centrale și subcapsulare.



Fig. 5. — Cazul M. St. Hemangio-cavernom hepatic. Se văd numeroase lacune vasculare mărginite de pereți subțiri (microfotografie).

forme latente sau cu evoluție rapidă, precum și forme pseudoascitice sau cu revărsat pleural. Anatomic-clinic deosebim: chistul solitar uni-sau multilocular, ficatul polichistic izolat și boala polichistică hepato-renală (care are evoluție gravă, cu exitus în uremie la 40—45 de ani: (obs. nr. 3.). Dintre bolnavii cu ficat polichistic, la 56% putem întâlni rinichi polichistici; în schimb doar 19—33% din bolnavii cu rinichi polichistici au și ficat polichistic.

Complicații. Dintre complicații, care în general sînt rare, cităm: ruptura chistului, torsionarea și hemoragia. Excepționale sînt ascita, icterul, ocluzia intestinală (Geist).

Diagnostic.

Boala chistică hepato-renală trebuie recunoscută clinic; precizarea diagnosticului este însă prea puțin utilă pentru bolnav.

Ficatul polichistic izolat poate fi bănuit în cazul cînd găsim un ficat neregulat deformat, fără splenomegalie, cu probe de disproteinemie și indici biologici în limite normale; în mod obișnuit starea generală este bună. Trebuie diferențiat de *metastaze hepatice*, *ciroza hipertrofică*; *echinococoza alveolară* se poate distinge doar operator, biopsic, căci și în această afecțiune reacția Cassoni este negativă (Velikorețkii).

În schimb, *chistul solitar*, care deformează parțial ficatul, la un bolnav cu discretă leucocitoză, trebuie diferențiat de *chistul hidatic* (cu reacție Cassoni, eozinofilie, freamăt); ambele diagnostice punînd indicația chirurgicală, laparotomia exploratoare este permisă. De asemenea, se va face diagnostic diferențial cu *hidropsul vezicular*, *lob supranumerar* Riedel, *ascită* (cînd chistul este gigant); *sîndromul Demond-Meigs* și *tumorile retroperitoneale* (care deplasează și ele colonul, dar „înainte și în sus”). Ruptura chistului simulează peritonita, dar evoluția este rapid rezolutivă în caz de chist.

Tratament. Indicațiile variază cu forma anatomic-clinică.

Boala polichistică hepato-renală nu este o afecțiune chirurgicală (exitusul se produce prin insuficiență renală la 35—45 de ani, ca în obs. nr. 3).

Ficatul polichistic difuz nu poate fi rezolvat prin intervenție chirurgicală; în forme localizate lobar sau chiar ocupînd ficatul drept sau stîng (obs. nr. 2), putem extirpa teritoriul patologic, prin hepatectomie tipică.

În caz de *chist solitar*, uneori, este suficientă simpla chistectomie (obs. nr. 1), dar mai des sînt necesare rezecții hepatice, de obicei tipice.

Metodele terapeutice pot fi *paliative* (puncții, drenaj intern, drenaj extern, marsupializare) sau *curative*, adică chistectomia (rar aplicabilă), enucleo-rezecția, rezecția cuneiformă sau rezecția hepatică tipică.

Este bine să utilizăm controlul peroperator colangiografic sau splenoportografia intraoperatorie¹⁾.

¹⁾ I. Făgărășanu, Gh. Popescu, D. Aloman și L. Chitlaru, *Hepatectomii tipice și atipice*, Comunicare prezentată la Sesiunea științifică a Academiei R.P.R., în ședința din 26 septembrie 1957.

Rezultatele sînt bune. Pe cazuri cu indicație corectă, boala este înlăturată (forme curabile).

Rezecțiile hepatice sînt bine tolerate, cu păstrarea mulțumitoare a capacității de muncă. O problemă specială o pune hepatectomia dreaptă totală, clinic bine tolerată, dar după care, *Islami* și *Pack* au găsit reducerea ireversibilă a proteinemiei; operația este deci realizabilă, dar trebuie rezervată pentru cazurile cu indicație strictă (operație de necesitate).

2) HEMANGIOMUL HEPATIC

Istoric. Hemangiomul hepatic a fost descris abia în 1882, cînd *Steffen* publică primele observații anatomice. Cunoaștem 84 de rezecții pentru hemangiom hepatic publicate pînă în 1957 (statistica lui *Berman* din 1951, la care am adăugat 3 cazuri descrise de *Chippail* și cazul nostru). 78 de cazuri au fost operate fără a se fi precizat diagnosticul preoperator. În U.R.S.S. s-au făcut 30 de rezecții hepatice pentru hemangiom pînă în 1957 (*Gorbiov*).

Am întîlnit și noi un caz de hemangiom hepatic operabil.

Observație. Bolnava *M. St.*, în vîrstă de 40 de ani, suferă de dureri intermitente în hipocondrul stîng și epigastru; boala durează de cinci ani.

Local, se palpează în hipocondrul stîng o formațiune cit o portocală, neregulată, rententă, vag dureroasă, solidară în respirație cu ficatul.

La operație (3.IV.1954), se constată o tumoare violacee, de mărimea unei portocale mari, care este situată pe marginea anterioară a lobului stîng hepatic. Se rezecă atipic, cuneiform. Evoluția postoperatorie este simplă; vindecarea se produce în 10 zile.

Examen histopatologic: hemangio-cavernom hepatic (fig. 5).

Etio-patogenie. În geneza hemangioamelor par să intervină anomalii de dezvoltare în embriogeneza aparatului vascular (ipoteza disgeneziei, susținută de *Albrecht-Ribbert-Schaffer*), cu persistența lacunelor vasculare provizorii.

Anatomie patologică. Tumoare vasculară, hemangiomul este buretos pe secțiune, iar microscopic apare ca o aglomerare de lumene vasculare, de mărimi variate, tapetate cu endoteliu. Histopatologic, în ficat se constată, de regulă, hemangiomul cavernos.

Simptome, evoluție, complicații. După o perioadă destul de lungă de latență (30—40 de ani), apar simptomele subiective ca: senzație de greutate în epigastru și hipocondrul drept; apoi, survin dureri (uneori accentuate în eforturi), variabile de la o zi la alta.

Examenul local este important în localizările antero-inferioare, cînd se poate palpa tumoarea rententă, mată la percuție, pe care putem asculta suflu vascular.

Laparoscopia, cu trusa adecvată, a permis lui *Caroli* un diagnostic precis preoperator, într-un caz dificil.

Evoluția, obișnuit lent progresivă, poate fi brutal întreruptă de o complicație fatală: ruptura hemangiomului, care survine uneori după travaliu obstetrical (*Pozzi*) sau la nou-născut, în primele 48 de ore (*Hendricks*). Extensia tumorii dincolo de limitele operabilității constituie un fapt de o mare gravitate.

Diagnosticul de hemangiom hepatic — preoperator — poate fi bănuit la bolnavi de 30—40 de ani, cu stare generală bună, când găsim o tumoare hepatică al cărui volum este variabil de la o zi la alta. Verificarea laparoscopică este uneori utilă. Puncția este contraindicată. Suflul vascular auscultat pe tumoare este patognomonic, dar absența lui nu infirmă diagnosticul.

Diagnostic diferențial. Diferențiem, preoperator: *tumorile maligne, luesul și ciroza hipertrofică. Chistul hidatic* (mai ferm, cu reacție Cassoni de obicei pozitivă și eozinofilie), *adenomul solitar hepatic și chistul solitar neparazitar hepatic* sînt afecțiuni chirurgicale, pe care le exclude examenul intraoperator.

Tratament. Recomandăm intervenția chirurgicală pentru orice hemangiom hepatic cu manifestări clinice, mai ales la femei tinere și la sportivi. Rezeția economică atipică este perfect justificată în cazul hemangioamelor hepatice mici sau mijlocii, periferice. Hemangioamele mari, centrale, ne obligă să rezecăm tipic, de la hil, un segment, un lob sau chiar jumătate din ficat.

La noi, Bălăcescu și Amza Jianu au studiat sutura de hemo-colestază pentru hepatectomii atipice.

Rezultate. În 1953, Bokus, analizînd o statistică internațională de 56 de rezecții pentru hemangiom hepatic, găsește doar 1/56 mortalitate (sub 2%), față de 40% (Thölle în 1906) sau 60% (Kocher) în trecut.

CONCLUZII

Chistele neparazitare și hemangioamele hepatice sînt, așadar, afecțiuni cu mers progresiv, pe care actul chirurgical le poate rezolva; vindecarea bolnavului se obține cu atît mai ușor și cu riscuri mai mici, cu cît intervenția operatorie surprinde procesul patologic într-un stadiu mai puțin avansat, mai puțin extins.

În stadiul actual al cunoștințelor, dispunînd de posibilități terapeutice remarcabile, rămîne deschisă numai problema diagnosticului precoce, care necesită un efort de investigare bine condus.

Am considerat necesar să reactualizăm datele de studiu clinic și terapeutic; ne exprimăm convingerea că, în viitorul apropiat, vom întîlni tot mai des cazuri aduse în serviciile chirurgicale în stadiile precoce de evoluție, cazuri care vor putea fi rezolvate în condițiile cele mai avantajoase pentru bolnavi.

НЕПАРАЗИТАРНЫЕ КИСТЫ И ГЕМАНГИОМЫ ПЕЧЕНИ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Непаразитарные кисты и гемангиомы печени являются заболеваниями с неблагоприятным спонтанным течением: их прогрессивное развитие все более усложняет оперативное вмешательство. Авторы

выявляют таким образом, несомненное преимущество раннего вмешательства, но часто необходимо прибегать к большому числу способов исследования, для того чтобы приблизиться к диагнозу до операции. Отсюда видна громадная роль терапевта, к которому сперва обращаются больные, давно страдающие печенью.

На основании собственного клинического материала (3 случая непаразитарной кисты и 1 случай гемангиомы) авторы описывают ряд применяемых в настоящее время оперативных техник, дающих возможность достигнуть излечения при правильном показании, и указывают пределы каждого оперативного способа.

Приводятся результаты, полученные в результате оперативного лечения, при использовании данных, найденных в консультированной медицинской литературе (сентябрь 1957 года).

Высказывается убеждение, что по мере того, как будет возрастать количество своевременных диагнозов, увеличится и число выздоровлений в результате консервативного лечения.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Наблюдение С. И. Непаразитарная киста печени. Левый печеночный проток ампутирован, будучи сдавлен кистой (холангиография во время операции).

Рис. 2. — Наблюдение П. Е. Непаразитарная киста печени. В центре 2 небольшие кисты с тонкой стенкой. Справа сверху более толстая стенка более крупной кисты (микрофотография).

Рис. 3. — Наблюдение В. Р. Почка, увеличенная и деформированная многочисленными кистами.

Рис. 4. — Наблюдение В. Р. Разрез печени. Центральные и субкапсулярные кисты.

Рис. 5. — Наблюдение М. С. Гемангио-кавернома печени. Многочисленные сосудистые образования с тонкими стенками (микрофотография).

KYSTES NON PARASITAIRES ET HÉMANGIOMES HÉPATIQUES

RÉSUMÉ

Ce sont là deux affections à évolution spontanée défavorable, dont l'évolution progressive rend l'acte opératoire de plus en plus difficile. C'est pourquoi il y a un avantage incontestable à opérer précocement; toutefois il est surtout nécessaire d'employer une large gamme de procédés d'exploration pour pouvoir établir un diagnostic préopératoire. De là le rôle extrêmement important du spécialiste des maladies internes qui est le premier à voir les malades accusant une souffrance hépatique de longue durée.

Basés sur les observations cliniques personnelles (3 cas de kystes non parasitaires et 1 cas d'hémangiome), les auteurs exposent la gamme d'opérations utilisées actuellement, qui permettent de guérir les cas ayant une indication correcte; ils mettent en évidence les limites de chaque procédé opératoire.

L'exposé des résultats du traitement opératoire est étayé de données fournies par la littérature médicale consultée (septembre 1957).

Les auteurs estiment qu'à mesure que la fréquence des diagnostics établis en temps utile augmentera, le nombre d'observations cliniques et celui des cas récupérés par traitement curatif, augmentera également.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — *Observation S. I.* Kyste hépatique non parasitaire. Amputation du canal hépatique gauche pour cause de compression par le kyste non parasitaire (cholangiographie préopératoire).

Fig. 2. — *Observation P. E.* Kyste hépatique non parasitaire. Au centre de la figure, 2 petits kystes aux parois minces ; remarquer, en haut et à droite, la paroi épaisse d'un kyste plus volumineux (microphotographie).

Fig. 3. — *Observation W. R.* Reins polykystiques, grossis et déformés par de nombreux kystes.

Fig. 4. — *Observation W. R.* Foie polykystique. La section révèle des kystes en position centrale et sous-capsulaire.

Fig. 5. — *Observation M. St.* Hémangio-cavernome hépatique. Nombreuses lacunes vasculaires limitées par des parois minces (microphotographie).

BIBLIOGRAFIE

1. Abdol Islami a. Pack G. T., Surgery, 1956, vol. 39, nr. 4, p. 561.
2. Berman J. K., Kirkoff P. a. Levene N., Arch. Surgery, 1955, t. 71, nr. 2, p. 249.
3. Bockus H. L., Gastroenterology, vol. 3, Philadelphia, Londra, Ed. Saunders, 1953, p. 353.
4. Ciobanu Șt., Chirurgia, 1956, anul V, nr. 2, p. 163.
5. — Chirurgia, 1956, anul V, nr. 4, p. 495.
6. — Chirurgia, 1957, anul VI, nr. 3, p. 434.
7. Făgărășanu I., Chitlaru L. și Rozemberg A., Chirurgia, 1956, anul V, nr. 4, p. 507.
8. Geist D. C., Arch. Surgery, 1955, t. 71, p. 867.
9. Gugusvili L., Hirurghia, 1957, nr. 5, p. 138.
10. Murlaga S. H., Hirurghia, 1951, nr. 3, p. 55.
11. Velikorețkii A. N. i Kasankina T. N., Hirurghia, 1956, nr. 5, p. 44.

OBSERVAȚII ASUPRA MODIFICĂRILOR MORFOLOGICE ALE MACROFAGELOR PULMONARE DUPĂ INSTILAȚIE INTRATRAHEALĂ CU HEPARINĂ *)

DE

G. VELICAN și DOINA VELICAN

Originea mastocitelor constituie una dintre problemele cele mai puțin clarificate ale morfologiei (1), (3), (12), (13). Din numărul mare de ipoteze publicate în literatura de specialitate asupra acestui subiect, nici una nu a fost încă verificată clinic sau experimental.

Prezența unei mari cantități de heparină în granulațiile metacromatice (5), (6); (7), (8), (10) a deschis orizonturi noi de investigație. Se consideră astăzi mastocitele ca niște glande endocrine unicelulare, cu rol important în elaborarea heparinei. Variațiile structurii chimice a heparinei ar explica, într-o anumită măsură, variațiile de colorabilitate metacromatică ale granulelor bazofile mastocitare (8), (9), (11).

Plecând de la datele generale de mai sus, s-a emis ipoteza că mastocitul ar fi un fibroblast care se încarcă cu polizaharide și capătă astfel metacromazia caracteristică (4). Investigațiile experimentale făcute în acest sens au dat însă rezultate neconcludente. Administrarea parenterală de heparină a dus la creșterea sau scăderea numărului de mastocite din organism și la variații de colorabilitate, fără a se putea preciza modul lor de formare (2).

În lucrarea de față am încercat să aducem unele contribuții personale la rezolvarea acestei probleme, utilizând două tehnici deosebite. În primul rând, am instilat intratraheal heparină, ceea ce ne-a permis să punem celulele pulmonare în contact direct cu o mare cantitate din această substanță, fapt ce nu poate fi realizat prin administrarea ei pe cale parenterală, din cauza morții animalelor. În al doilea rând, am urmărit procesul de interacțiune dintre heparină și elementele reticulo-endoteliale pulmonare, nu numai pe secțiuni de organ, ci și pe amprente și frotiuri, ceea ce ne-a permis să identificăm cu o mai mare claritate procesul sus-menționat.

*) Comunicare prezentată la Institutul de terapeutică al Academiei R.P.R., în ședința din 20 ianuarie 1958.

MATERIAL ȘI METODĂ

Experiențele au fost făcute pe cobai¹⁾. În timpul somnului medicamentos, obținut prin injectarea intraperitoneală a 6—10 ml din soluția de hidrat de cloral 2%, s-a instilat animalelor intratraheal o cantitate de 0,3—0,5 ml din soluția de heparină (5 000 U/ml). Instilația s-a făcut picătură cu picătură, câte o picătură la 20—30 secunde, întreaga cantitate de heparină fiind administrată în decurs de 20—30 de minute. Animalele au fost sacrificate la 32, 48, 96 și 120 de ore.

Alte loturi de cobai au fost injectate intraperitoneal zilnic cu 1 ml soluție heparină (5 000 U/ml), fiind sacrificate la 25 de minute și 4 zile după injecție.

Frotiurile, amprente și secțiunile de plămîn au fost colorate cu May-Grünwald-Giemsa și albastru de toluidină și examinate comparativ.

REZULTATE

La animalele sacrificate după 32 de ore de la administrarea heparinei, se văd pe frotiuri și amprente, pe lângă macrofagele pulmonare cu incluzii variate (particule de praf, polimorfonucleare, hematii), care scad în număr față de procentul de la animalele martore, numeroase celule reticulo-endoteliale cu morfologie normală, în jurul cărora sînt dispuse 2—5 bule mari de substanță metacromatică, avînd forma rotundă sau ovalară și diametrul de 5—10 microni (fig. 1).

Unele celule au înglobat parțial sau total bulele metacromatice și încep să le fragmenteze.

Pe secțiuni colorate cu albastru de toluidină se constată că în afara mastocitelor, care în mod obișnuit se găsesc în spațiile subpleurale și peribronho-vasculare, apar, în lumenele alveolare, macrofage care au înglobat particule metacromatice. Se remarcă colorabilitatea mai slabă a acestora, față de metacromazia γ netă a mastocitelor propriu-zise.

La animalele sacrificate după 48 de ore de la instilație se văd foarte rare bule de heparină, situate pericelular, majoritatea fiind complet înglobate de macrofagele pulmonare. Unele particule au încă dimensiuni apropiate de cele ale bulelor pericelulare, majoritatea însă sînt mai mici, rezultînd din fragmentarea maselor mari metacromatice (fig. 2). Pe măsură ce granulatiile își reduc volumul, devin mai intens colorate (fig. 3).

Pe secțiunile colorate cu albastru de toluidină se văd elemente celulare cu reacție metacromatică, situate în pereții alveolari, iar mastocitele din regiunile subpleurale și peribronho-vasculare par a fi mai intens colorate.

La animalele sacrificate după 96 de ore de la instilație, aspectul frotiurilor și amprentelor este modificat. Numărul macrofagelor cu particule mari de substanță metacromatică se reduce și apar elemente a căror morfologie este asemănătoare cu a mastocitului tisular.

¹⁾ Experiențele au fost făcute în colaborare cu V. Mihai.



Fig. 1. — Frotiu de plămîn de cobai sacrificat la 32 de ore după instilație intra-traheală cu heparină. Bule mari metacromatice dispuse pericelular sau parțial înglobate în macrofage pulmonare (colorație albastru de toluidină, $\times 3000$).

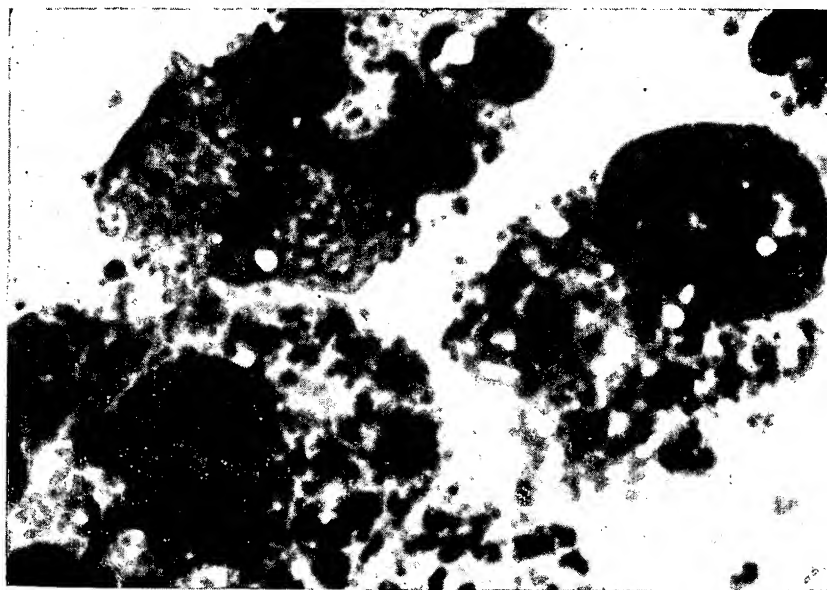


Fig. 2. — Amprentă de plămîn de cobai sacrificat la 48 de ore după instilație intra-traheală cu heparină. Macrofage pulmonare cu particule metacromatice intracitoplasmatiche de diferite dimensiuni (colorație May-Grünwald-Giemsa, $\times 3000$).

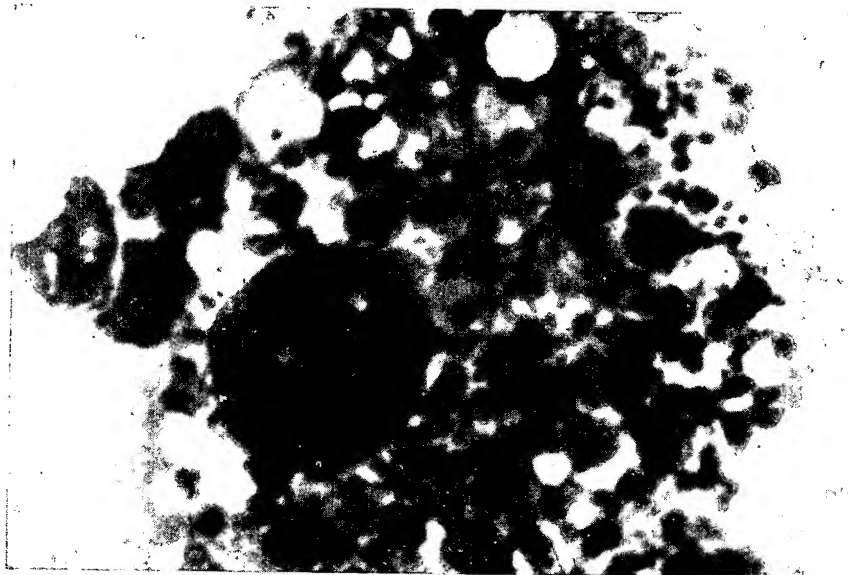
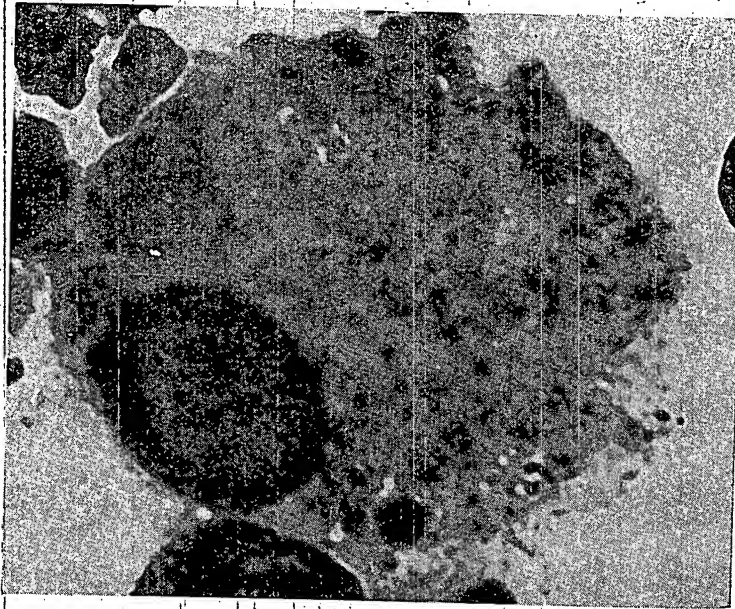
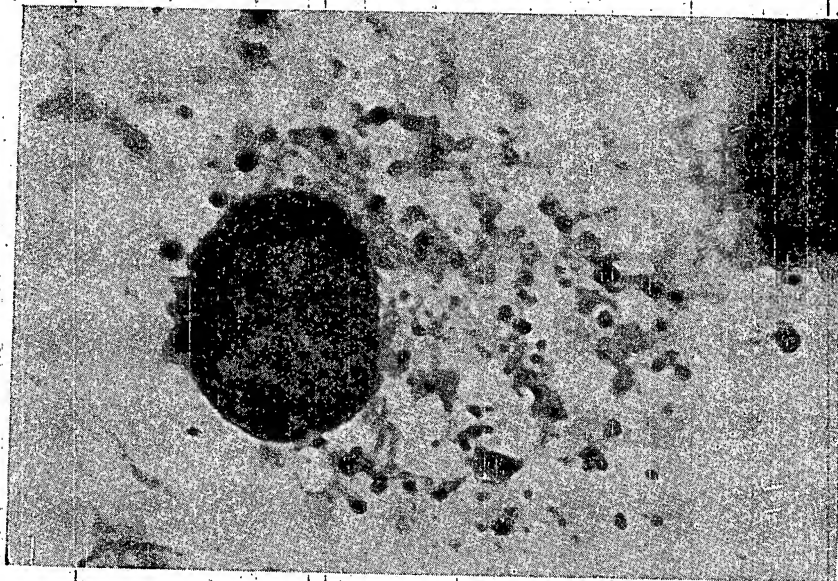


Fig. 3. — Amprentă de plămîn de cobai sacrificat la 48 de ore după instilație intratraheală cu heparină. Fragmentarea bulilor de heparină în granule din ce în ce mai fine, care devin intens metacromatice (colorație May-Grünwald-Giemsa, $\times 3000$).



a



b

Fig. 4, *a* și *b*. — Frotiu de plămîn de cobai sacrificat la 120 de ore de la instilație intratraheală cu heparină. *a* — Macrofag cu granulații pulverulente, care încep să se dizolve în citoplasmă, dându-i acesteia reacție metacromatică. *b* — Macrofag cu granulații pulverulente care tind să fie expulzate extracelular. Citoplasma prezintă vacuole de dimensiuni mici sau medii (colorație May-Grünwald-Giemsa, $\times 3000$).

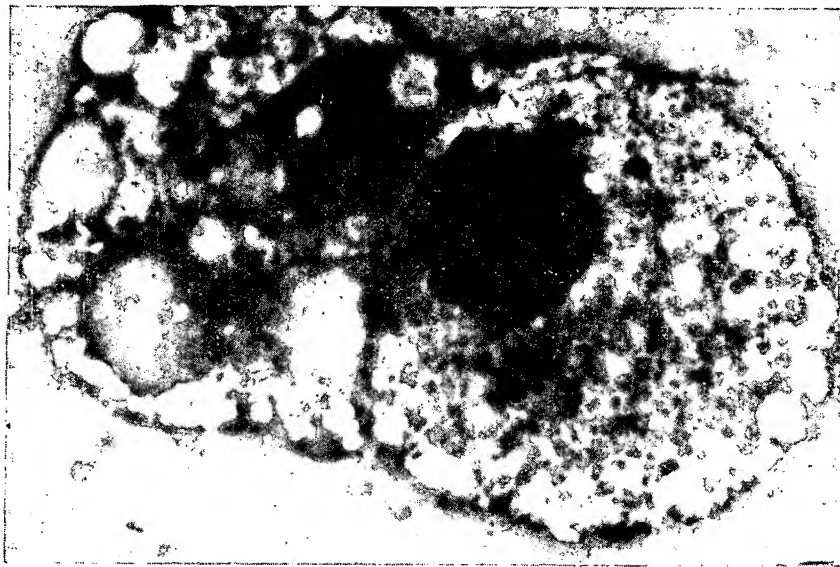


Fig. 5. — Amprentă de plămân de cobai sacrificat după 120 de ore de la instilație intratraheală cu heparină. Macrofage pulmonare cu numeroase vacuole mari, care dau citoplasmei un aspect spongios. Zonele intervacuolare se colorează metacromatic, ca și haloul pericelular (colorație May-Grünwald-Giemsa, $\times 3000$).

Secțiunile colorate cu albastru de toluidină arată relativ frecvente mastocite în pereții alveolari și numeroase mastocite în zonele subpleurale și peribronho-vasculare.

La animalele sacrificate după 120 de ore de la instilația cu heparină, o parte din aceste celule persistă cu aspectul mastocitar descris mai sus; în altele însă, granulațiile bazofile devin pulverulente și par a se dizolva în protoplasma care ia reacție metacromatică (fig. 4, a). Alte elemente celulare se degranulează total, citoplasma lor prezentînd un aspect areolar prin apariția de numeroase vacuole mari (fig. 4, b). Zonele intervacuolare devin metacromatice, ca și regiunea pericelulară, care apare ca un halo difuz, vișiniu deschis (fig. 5).

Secțiunile colorate cu albastru de toluidină arată scăderea intensității reacției metacromatice la macrofagele din pereții alveolari.

Pneumogramele, efectuate pe materialul din diferitele etape ale experimentului, arată relațiile numerice între variatele aspecte ale macrofagelor pulmonare, menționate în tabelul nr. 1.

Tabelul nr. 1

Morfologia macrofagelor	Normal	32 ore	48 ore	96 ore	120 ore
Macrofag cu incluzii variate	98 %	15 %	4 %	10 %	15 %
Macrofag cu bule mari metacromatice	0	51 %	8 %	1 %	0
Macrofag cu particule metacromatice de diferite dimensiuni	0	32 %	82 %	52 %	12 %
Macrofag cu aspect de mastocit	2 %	2 %	6 %	20 %	10 %
Macrofag cu granule metacromatice pulverulente	0	0	0	10 %	23 %
Macrofag cu citoplasmă metacromatică și vacuolară	0	0	0	7 %	40 %

Aceste variații procentuale ale aspectelor intermediare și finale ale macrofagelor pulmonare în cursul administrării intratraheale de heparină sînt redate în graficul din figura 6.

Frotiurile, amprente și secțiunile de plămîn de la loturile de cobai, cărora li s-a administrat heparină prin injecții intraperitoneale, nu prezintă modificări evidente față de aspectele de la animalele normale.

DISCUȚII

Din cercetările noastre se desprind o serie de date importante :

1. Se constată apariția unor celule cu aspect morfologic de mastocit, prin încărcarea cu heparină a macrofagelor pulmonare. În literatura pe

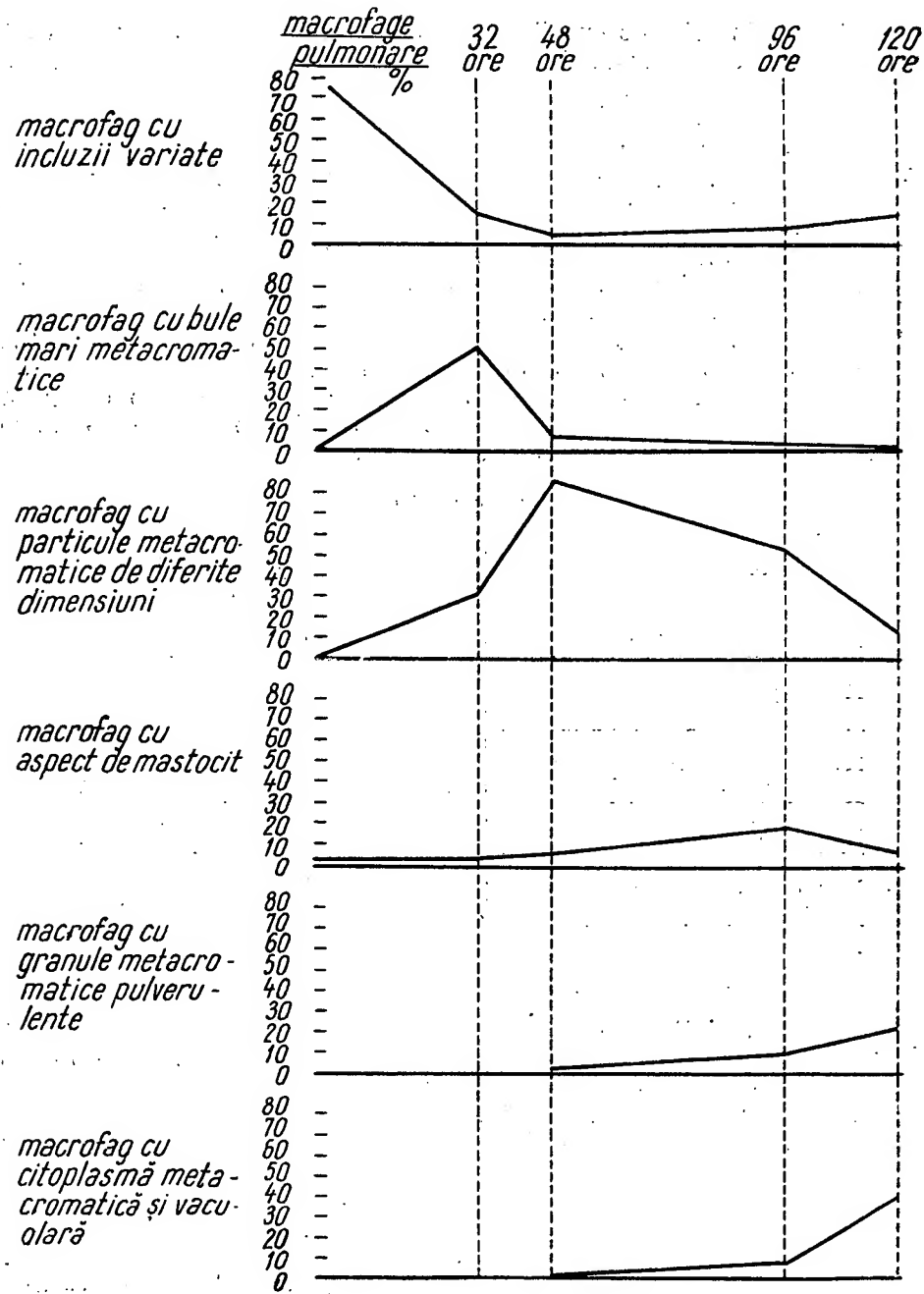


Fig. 6. — Graficul variațiilor procentuale ale diferitelor aspecte de macrofage pulmonare după instilație intratraheală cu heparină.

care am avut posibilitatea să o consultăm, nu am găsit menționată vreo altă metodă de formare experimentală intrapulmonară a mastocitelor. Tehnica noastră, bazată pe instilații intratraheale de heparină și urmărirea pe frotiuri și amprente de plămîn a diferitelor stadii de transformare a macrofagelor în celule cu aspect de mastocite, poate servi ca model experimental pentru un studiu mai aprofundat al histo-fiziologiei acestor celule.

2. Observațiile noastre par să demonstreze că macrofagele încărcate experimental cu granulații de heparină nu sînt morfologic deosebite de aspectul mastocitelor tisulare.

3. Încărcarea macrofagelor cu heparină pare să fie un proces complex în care celula participă intens cu capacitățile sale metabolice. Heparina ajunsă la periferia macrofagelor nu difuzează printr-un simplu fenomen fizic în interiorul celulei, fapt demonstrat de lipsa metacromaziei protoplasmatică în primele zile de contact între această substanță și macrofage.

Printr-un proces activ celular, heparina este înglobată intracitoplasmatic sub formă de bule mari, metacromatice, cu limitele perfect conturate. Aceste bule sînt apoi fragmentate în formațiuni mai mici și mai intens colorate, pînă la aspectul granulației bazofile, caracteristice mastocitului.

În cercetările noastre, am constatat că unele dintre aceste celule continuă să păstreze aspectul mastocitar pentru un interval de timp, pe care îl vom preciza în lucrări viitoare.

În alte macrofage granulele de heparină devin pulverulente, pîrînd a se dizolva în citoplasmă, care ia un aspect difuz metacromatic.

Alte macrofage tind să elimine granulele la periferie, apărînd numeroase vacuole în locul particulelor expulzate, iar celula este înconjurată de un halo metacromatic.

Ar rezulta din aceste date că mastocitogeneza ar putea fi privită ca un aspect funcțional-metabolic special al macrofagelor care se încarcă cu heparină sau constituenți precursori ai acesteia (din lichidele interstițiale), pentru o anumită perioadă de timp, putînd redeveni macrofage cînd această încărcare încetează. Ar fi un proces oarecum asemănător cu acela de transformare a macrofagului în adipocit, proces care este, de asemenea, reversibil.

*Laboratorul de morfologie al Institutului
de terapeutică al Academiei R.P.R.*

О МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЯХ ЛЕГОЧНЫХ МАКРОФАГОВ ПОСЛЕ ИНТРАТРАХЕАЛЬНОГО ВВЕДЕНИЯ ГЕПАРИНА

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

1. После интратрахеального введения кролику от 1 000 до 2 500 единиц гепарина, авторы прослеживали на отпечатках, мазках и срезах промежуточные стадии внутриклеточного поглощения и фрагментации

пузырьков гепарина в легочных макрофагах, вплоть до появления мастоцитоподобных клеток. Количество этих клеток по отношению к другим возросло в среднем в 10 раз против нормы.

2. В некоторых макрофагах, превращенных в мастоцитоподобные клетки, сохраняются, по-видимому, в течение более длительного периода времени эти характерные черты, в других гепарин из базофильной зернистости через 120 часов после введения диффундирует в цитоплазму, которая становится метакроматичной, а в третьих зерна выделяются в внеклеточные пространства, окрашивающиеся толуидиновым синим и по методу Гимза в красно-фиолетовый цвет, причем клетка приобретает вакуолизированный вид.

3. В свете этих наблюдений можно считать, что мастоциты являются макрофагами, которые во время определенной метаболической фазы нагружаются временно гепарином и его предшественниками, отдавая его затем в зависимости от местных или общих потребностей организма.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Мазок легкого кролика, забитого через 32 часа после интратрахеального введения гепарина. Крупные метакроматичные пузырьки, расположенные вокруг клеток или частично поглощенные легочными макрофагами. Окраска толуидиновым синим. $\times 3\ 000$.

Рис. 2. — Отпечаток легкого кролика, забитого через 48 часов после интратрахеального введения гепарина. Легочные макрофаги с интрацитоплазматическими метакроматическими частицами различных размеров. Окраска по Май-Грюнвальд-Гимза. $\times 3\ 000$.

Рис. 3. — Отпечаток легкого кролика, забитого через 48 часов после интратрахеального введения гепарина. Фрагментация пузырьков гепарина в тонкую резко метакроматическую зернистость. Окраска по Май-Грюнвальд-Гимза. $\times 3\ 000$.

Рис. 4. а и б. — Мазок из легкого кролика, забитого через 120 часов после интратрахеального введения гепарина. а) Макрофаг с пылеобразной зернистостью, которая начинает растворяться в цитоплазме, придавая ей метакроматическую реакцию. б) Макрофаг с пылеобразной зернистостью, имеющей тенденцию к внеклеточному вытеснению. В цитоплазме наблюдаются вакуоли малых и средних размеров. Окраска по Май-Грюнвальд-Гимза. $\times 3\ 000$.

Рис. 5. — Отпечаток легкого кролика, забитого через 120 часов после интратрахеального введения гепарина. Легочные макрофаги с многочисленными крупными вакуолями, которые придают цитоплазме губкообразный вид. Зоны между вакуолями окрашиваются метакроматически, как и околочклеточный ореол. Окраска Май-Грюнвальд-Гимза. $\times 3\ 000$.

Рис. 6. — График процентных колебаний различных видов легочных макрофагов после интратрахеального введения гепарина.

OBSERVATIONS SUR LES MODIFICATIONS MORPHOLOGIQUES DES MACROPHAGES PULMONAIRES APRÈS INSTILLATION INTRATRACHÉALE D'HÉPARINE

RÉSUMÉ

1. L'instillation intratrachéale de 1 000 à 2 500 unités d'héparine chez le Cobaye permet d'observer, sur les empreintes, les frottis et les sections, les étapes intermédiaires d'enrobage et de fragmentation

intracellulaires des bulles d'héparine dans les macrophages pulmonaires, jusqu'à l'apparition de cellules à aspects de mastocytes. Par rapport au normal, la proportion de ces dernières est dix fois plus forte.

2. Certains de ces macrophages transformés en cellules à aspect de mastocytes semblent conserver ces caractères plus longtemps; dans certains autres, 120 heures après son administration, l'héparine des granulations basophiles diffuse dans le protoplasme, qui devient métachromatique, et enfin, dans d'autres macrophages, les granules sont éliminés dans les espaces extracellulaires, que le bleu de toluidine et le Giemsa colorent en rouge-violet tandis que la cellule prend un aspect vacuolaire.

3. A la lumière de ces observations, les mastocytes pourraient être considérés comme des macrophages qui, à une certaine phase métabolique, se chargent temporairement d'héparine, ou de précurseurs de cette substance, qu'ils cèdent ensuite en fonction des nécessités locales ou générales de l'organisme.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Frottis de poumon de cobaye sacrifié 32 heures après instillation intratrachéale d'héparine. Grosses bulles métachromatiques disposées autour des cellules ou partiellement englobées dans les macrophages pulmonaires (coloration au bleu de toluidine; 3000 ×).

Fig. 2. — Empreinte de poumon de cobaye sacrifié 48 heures après instillation intratrachéale d'héparine. Macrophages pulmonaires à particules métachromatiques intracytoplasmiques de différentes dimensions (coloration au May-Grünwald-Giemsa; 3000 ×).

Fig. 3. — Empreinte de poumon de cobaye sacrifié 48 heures après instillation intratrachéale d'héparine. Les bulles d'héparine sont fragmentées en granules de plus en plus fins, qui deviennent intensément métachromatiques (coloration au May-Grünwald-Giemsa; 3000 ×).

Fig. 4, a et b. — Frottis de poumon de cobaye sacrifié 120 heures après instillation intratrachéale d'héparine. a) Macrophage à granulations pulvérulentes qui commencent à se dissoudre dans le cytoplasma et y produisent une réaction métachromatique. b) Macrophage à granulations pulvérulentes qui tendent à être expulsées en dehors de la cellule. Le cytoplasma présente des vacuoles de dimensions réduites ou moyennes (coloration au May-Grünwald-Giemsa; 3000 ×).

Fig. 5. — Empreinte de poumon de cobaye sacrifié 120 heures après instillation intratrachéale d'héparine. Macrophages pulmonaires à nombreuses et grandes vacuoles, qui confèrent au cytoplasma un aspect spongieux. Coloration métachromatique des zones intravacuolaires, et du halo péricellulaire (coloration au May-Grünwald-Giemsa; 3000 ×).

Fig. 6. — Graphique des variations procentuelles des différents aspects de macrophages pulmonaires après instillation intratrachéale d'héparine.

BIBLIOGRAFIE

1. Arvy L., Rev. d'Hémat., 1955, t. 10, p. 55.
2. Barbry A., C. R. Soc. Biol., 1955, t. 149, p. 712.
3. Danceakova V. M., Arch. f. mikr. Anat., 1906, t. 87, p. 325.
4. Fawcett D. W., Anat. Rec., 1955, t. 212, p. 29.
5. Holmgren R. u. Wilander D., Z. mikr. Anat. Forsch., 1937, t. 42, p. 242.
6. Jorpes E. J., *Heparin in treatment of thrombosis*, Oxford, Univ. Press, 1946.
7. Jorpes E. J. a. Cardell S. E., J. biol. Chem., 1948, t. 176, p. 267.
8. Jorpes E. J., Bostrom H. a. Mutt N., J. biol. Chem., 1950, t. 183, p. 607.
9. Lison L., C. R. Soc. Biol., 1935, t. 118, p. 821.
10. Oliver I., Bloom R. a. Mangieri C., J. exp. Med., 1950, t. 183, p. 107.
11. Paff O. a. Bloom R., Anat. Rec., 1949, t. 104, p. 45.
12. Rîjijh G. N., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1952, t. 84, nr. 23, p. 591.
13. Volodina Z. S., Zoologhiceskii jurnal, 1942, t. 21, nr. 5, p. 83.

OBSERVAȚII MORFO-FUNCȚIONALE ȘI HISTOCHIMICE ASUPRA CORPUSCULILOR „COLOIDALI” DIN PLĂMÎNI*)

DE

G. VELICAN, M. GOCIU, DOINA VELICAN și V. MIHAI

Prezența unor bule de coloid în macrofagele pulmonare și în interstițiul conjunctiv al plămînului constituie un fapt de observație obișnuit pentru cei ce studiază structura morfo-funcțională a parenchimului respirator.

În cadrul cercetărilor făcute în problema pneumoconiozelor, am constatat că bulele de coloid prezentau variații cantitative, topografice și de colorabilitate, care păreau a fi determinate de condițiile experimentale create de noi.

Aceste observații microscopice ne-au îndemnat să facem un studiu asupra lor. Nu am găsit în literatura de specialitate consultată investigații asemănătoare.

MATERIAL ȘI METODĂ

S-au examinat, microscopic, pe secțiuni, amprente și frotiuri, plămîni de om, ciine, iepure, șobolan și cobai. Plămînii recoltați au fost fixați în sublimat-formol, incluși la parafină și colorați cu hemalaun-eozină, Van-Gieson, Masson, Dominici, Giemsa. Am folosit următoarele reacții histochemice, după indicațiile din tratatul lui Pearse: PAS, acetilare urmată de reacție PAS, acetilare urmată de tratare cu hidroxid de potasiu și reacție PAS, PAS după digestie cu pepsină și tripsină, PAS după extracție cu hialuronidază, albastru de toluidină, albastru de toluidină după digestie cu pepsină și tripsină, albastru de toluidină după extracție cu hialuronidază, reacția Millon, carmin Best, carmin Best după tratare cu diastază.

Tehnicile de histochimie au fost efectuate numai pe plămînul de cobai.

*) Comunicare prezentată la Institutul de terapeutică al Academiei R.P.R., în ședința din 20 ianuarie 1958.

Frotiurile și amprenteau au fost colorate prin tehnica May-Grünwald-Giemsa.

Investigațiile experimentale au fost făcute pe aproximativ 500 de cobai. Ele au constat din urmărirea microscopică a modificării funcției coloidogene a plămînuu după :

1. Injecții intraperitoneale cu

- acetilcolină $5 \times 0,001$ g ;
- adrenalină $5 \times 0,001$ g ;
- histamină $5 \times 0,00005$ g ;
- testosteron $4 \times 0,025$ g ;
- foliculină $7 \times 5\,000$ U.

2. Tiroidectomie (observație după o lună de la intervenție).

— Castrare (observație după o lună de la intervenție).

— Suprarenalectomie subtotală și totală (observație la 2—24 ore de la intervenție).

— Vagotomie unilaterală (observație după 21 de zile de la intervenție).

— Hipovitaminoza C (observație după o lună de regim).

3. Instilații intratraheale cu 1 500—2 500 U heparină Richter, urmate de sacrificarea animalelor la 32 de ore, 2—4—5—7—9 zile de la instilație.

4. Injecții intrapulmonare cu 10 γ histamină.

— Mărirea progresivă a cantității de histamină din plămîni prin inhalatii zilnice cu fum de tutun, timp de 90 de zile.

— Injecție a 1 mg fenegan, intraperitoneal, cu 30 de minute înainte de introducerea intrapulmonare a histaminei sau înainte de fiecare inhalatii cu fum de tutun.

Dozarea histaminei a fost făcută de C. R a c o v e a n u, din extrasul obținut prin triturarea unui fragment de plămîn, purificat prin tehnica Barsoum și Gaddum, în concentrație de 1 g plămîn la 20 ml soluție Tyrodé. Probele obținute au fost testate biologic pe intestin de cobai, fiind supuse acțiunii atropinei sau antihistaminicelor de sinteză, care inversau efectul.

REZULTATE

1. ASPECT MICROSCOPIC

Bulele de „coloid” sînt constante în plămîni normali de om, cîine, iepure, șobolan și cobai, cu următoarea frecvență : rare la om și cîine, relativ rare la iepure și șobolan și mai numeroase la cobai.

Se găsesc situate în mod obișnuit atît în protoplasma macrofagelor pulmonare, acesta fiind aspectul microscopic cel mai des întîlnit (fig. 1), cît și în spațiile intercelulare din grosimea peretilor alveolari. Se vîd mai rar în țesutul conjunctiv subpleural și peribronho-vascular și foarte rar în lumenul căilor aeriene și al vaselor miciei circulații.

Forma este în general sferoidală, cu margini regulat rotunde. Mărimea variază în funcție de dispoziția bulei, cele intracelulare avînd un diametru de 1—15 μ , iar cele extracelulare 7—20 μ . Diametrul mediu l-am găsit în jurul cifrei de 6 μ .

La colorațiile obișnuite, bulele prezintă o structură omogenă, cu aspect hialin, transparent. Acest aspect a făcut pe vechii cercetători să dea formațiunilor similare din alte organe denumirea de bule de „coloid”. La examenul microscopic în contrast de fază, la lumină polarizată și la lumină fluorescentă, nu am constatat particularități mai deosebite.

2. MOD DE FORMARE

Observații microscopice îndelungate, făcute în special asupra plăminului de cobai, permit să se constate prezența în aceleași macrofage a bulelor de „coloid” de diferite dimensiuni, alături de hematii și resturi de hematii fagocitate. Această coexistență în protoplasma aceleiași celule sugerează posibilitatea formării bulelor de „coloid” din stroma lipo-proteică a hematiilor. Această ipoteză este întărită și de faptul că se pot vedea variate etape intermediare, de la globulul roșu fagocitat pînă la formațiunea „coloidală”. Acest proces pare a avea loc doar în protoplasma macrofagelor. Trecerea de la substratul lipoproteic al hematiei la bula „coloidală” se face prin pierderea hemoglobinei și respectiv a colorabilității globulului roșu, printr-o creștere a omogenității și transparenței acesteia și prin apariția unei forme sferoidale caracteristice, care dă imaginea în relief (fig. 2 și 3).

Bula, o dată formată în citoplasma macrofagelor, prezintă două aspecte evolutive mai caracteristice:

a) Unele rămîn de dimensiuni mai mici (în general sub 10 μ), sînt împinse spre un pol al celulei și apoi sînt eliminate, ca un produs de secreție merocrină.

b) Alte bule continuă să crească în interiorul celulei, ajungînd la diametre de 15—20 de microni. Ele împing nucleul și restul citoplasmei la periferie. Uneori, bulele ajunse la marginea celulei își elimină conținutul la exterior, alteleori întreaga celulă suferă un proces de citoliză și bula rămîne liberă (fig. 4).

3. CARACTERISTICI HISTOCHIMICE

Reacția Feulgen este uneori slab pozitivă, în special la bulele a căror creștere a dus la procesul de carioliză.

Reacția PAS este intens și constant pozitivă pentru toate bulele din plămin, indiferent de modul de formare, poziția topografică, mărimea și numărul lor (fig. 5). După acetilare, reacția PAS devine negativă (fig. 6). După acetilare și tratare cu hidroxid de potasiu, reacția PAS revine la intensitatea obișnuită. Ea nu este modificată după digestia cu pepsină și tripsină, nici după extracția cu hialuronidază.

Colorația cu albastru de toluidină dă o metacromazie de intensitate medie (β), cu variații destul de importante. Această metacromazie dispare

total după extracția cu hialuronidază, ca și după digestia cu pepsină și nu este modificată după digestia cu tripsină.

Reacția Millon a fost negativă, ca și colorațiile cu carmin Best și cele pentru fier.

4. VARIATII EXPERIMENTALE

a) După injecții intraperitoneale cu acetilcolină, adrenalină, histamină, testosteron, foliculină, ca și după tiroidectomie, castrare, suprarenalectomie subtotală și totală, vagotomie unilaterală, hipovitaminoză C, nu am constatat, în condițiile noastre experimentale, modificări evidente ale funcției „coloidogene” a plămîului. Anumite variații cantitative și de colorabilitate, observate în cursul unora dintre aceste investigații, nu le-am socotit suficient de intense spre a le putea lega de condițiile experimentale create.

b) După instilațiile intratraheale cu heparină, am făcut următoarele constatări: la cobaii sacrificați la 48 de ore după instilație, se produce și un proces net de activare a funcției „coloidogene” a acestor celule. Procentul macrofagelor cu bule de coloid urcă de la media de 8%, întâlnită la animalul normal, la media de 48%, găsită în acest lot experimental.

c) După injectarea intrapulmonară de histamină, se produce o creștere generală a acestei substanțe în întreg parenchimul pulmonar (3), (2), urmată de un proces difuz de hemoragie interstițială și de activarea capacității de eritrofagie a macrofagelor pulmonare.

Către ziua a șasea se produce în plămîn un proces difuz și intens de „coloidogeneză”, cu bule avînd toate caracteristicile histochemice descrise anterior. Concomitent pot fi văzute depuneri de substanță metacromatică și PAS pozitivă, în grosimea pereților alveolari.

Aceste modificări preced cu aproximativ o lună de zile dezvoltarea procesului de scleroză pulmonară histaminică, în pereții alveolari.

La loturile de animale injectate cu fenergan înaintea introducerii intrapulmonare de histamină, cantitatea de histamină rămîne în tot cursul experimentului la valori subnormale (în jurul cifrei medii de 12 μ g). Secțiunile microscopice ne-au permis să constatăm că nu apare nici episodul hemoragic din primele două săptămîni, nici activarea capacității eritrofagice a macrofagelor pulmonare și nici „coloidogeneza” intensă de la sfîrșitul celei de-a doua luni de experiment, însoțită de depunerea de substanță metacromatică în pereții alveolari.

După trei luni de experiment, plămînul își păstrează un aspect normal.

La cobaii supuși la inhalații cu fum de tutun, se produce, de asemenea, o creștere progresivă a cantității de histamină din plămîni, care atinge valori medii de 47 μ g după 15 inhalații, 60 μ g după 30 de inhalații, 92 μ g după 60 de inhalații, 102 μ g după 90 de inhalații. Procesul de hemoragie difuză și eritrofagie este mai puțin net decît la lotul cu injecții intrapulmonare de histamină.

La sfîrșitul lunii a doua de experiențe are loc același proces intens de „coloidogeneză”, însoțită de depunerea unei substanțe metacromatice

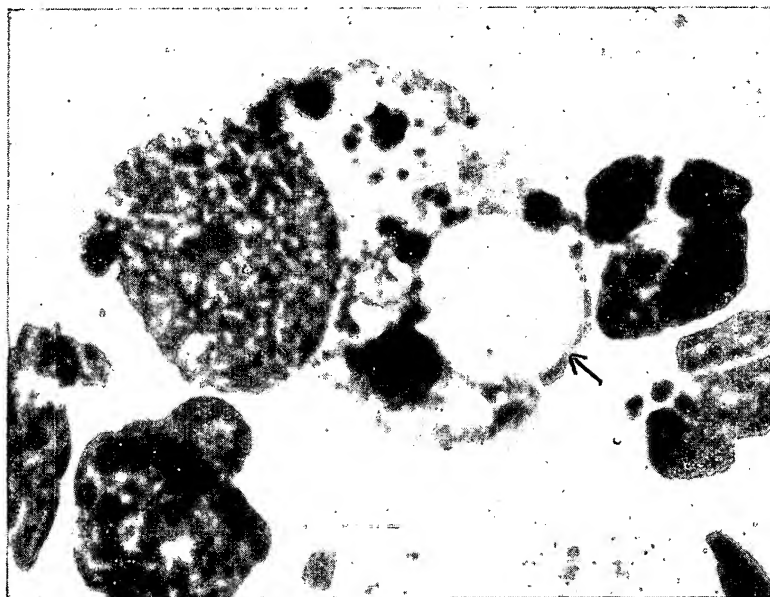


Fig. 1. — Amprentă de plămân de cobai. Bulă de „coloid” în protoplasma unui macrofag (colorație May-Grünwald-Giemsa, $\times 3\ 000$).

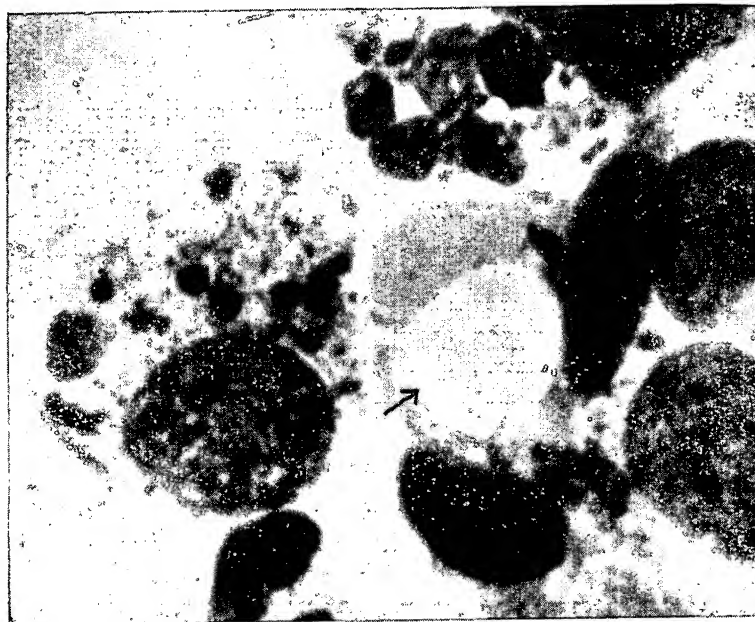


Fig. 2. — Amprentă de plămân de cobai. Stadiul inițial al formării bulei de „coloid”, prin dehemoglobinizarea hematiilor fagocitate. Săgeata indică o astfel de formațiune care în această etapă apare necolorabilă, situată lângă o hematie cu colorabilitate normală (colorație May-Grünwald-Giemsa, $\times 2\ 000$).

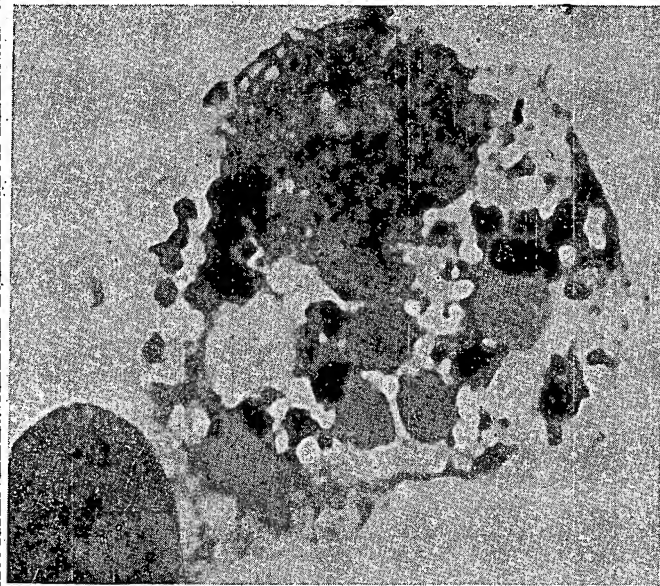


Fig. 3. — Amprentă de plămin de cobai. Fază mai avansată de formare a bulelor de „colord” cu apariția unei colorabilități meta-cromatice, de diferite intensități (colorație May-Grünwald-Giemsa, $\times 3\ 500$).

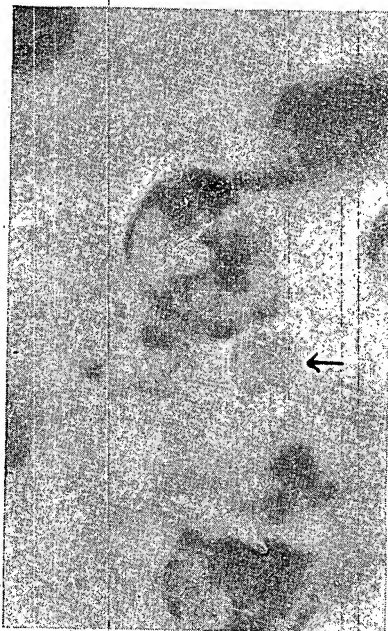


Fig. 4, a și b. — Secțiune din plămin de cobai, a — Bulă de „coloid” ce apare ca produs de secreție merocrină (colorație albastru de toluidină, $\times 3\ 500$); b. — Bulă de „coloid” ce apare ca un produs de secreție holocrină (colorație albastru de toluidină, $\times 3\ 500$).

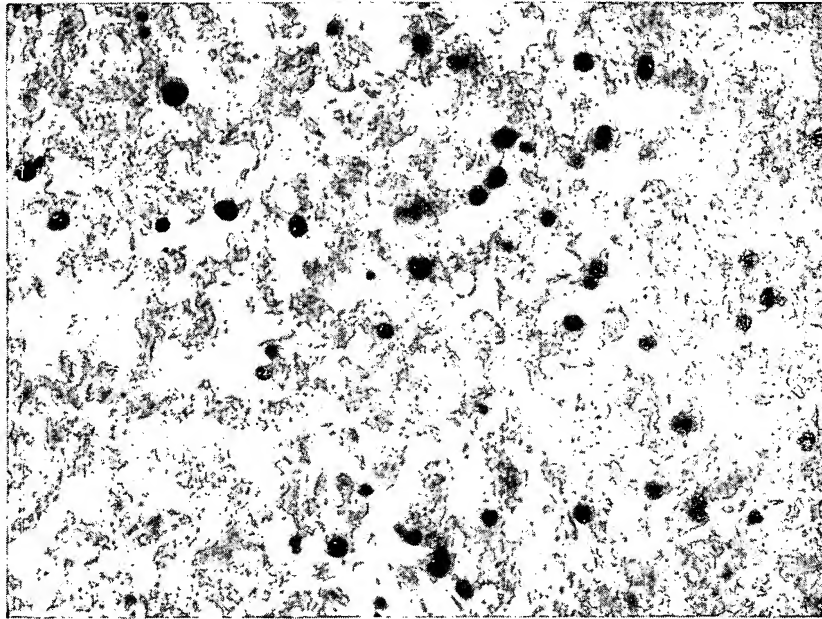


Fig. 5. — Secțiune din plămîn de cobai. Aspectul bulelor de „coloid” într-o regiune de „coloidogeneză” intensă (colorație PAS, $\times 220$).

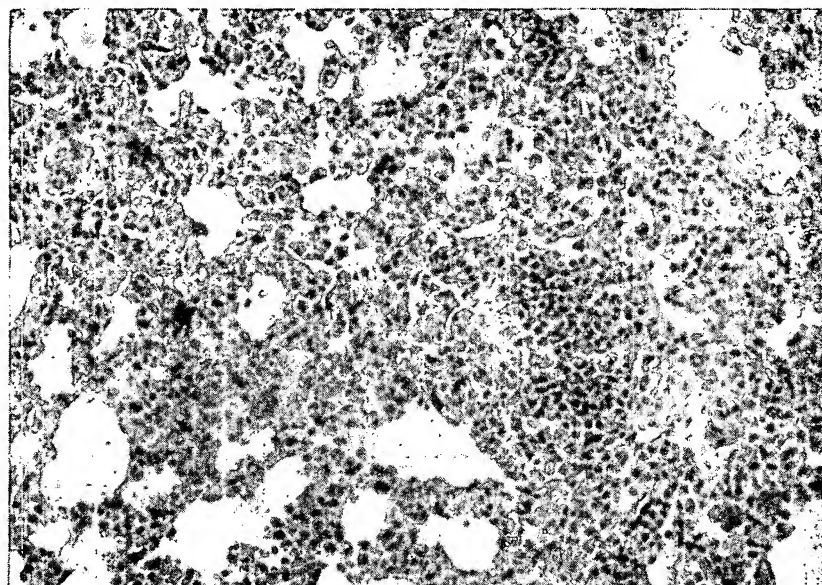


Fig. 6. — Secțiune din plămîn de cobai. Dispariția totală a bulelor de „coloid” după prevenirea reacției PAS prin acetilare (acetilare urmată de reacția PAS, $\times 220$).

și PAS pozitive în pereții alveolari. Aceste modificări preced tot cu aproximativ o lună de zile dezvoltarea procesului de scleroză pulmonară, de etiologie tabagică, în producerea căreia histamina joacă un rol patogenie important.

La lotul de cobai injectat cu fenegran înainte fiecărei inhalații cu fum de tutun, modificările menționate nu apar de loc la unele animale, iar la altele există cu o intensitate mult scăzută.

DISCUȚII

După cum am arătat la începutul lucrării, nu am întâlnit în literatura consultată nici o altă investigație privind funcția „coloidogenă” a plămînului. De aceea discuția observațiilor o vom face limitându-ne numai la propriile noastre cercetări.

În ceea ce privește modul de formare, ipoteza genezei bulelor de „coloid” din organism, din hematii și resturi de hematii fagocitate a fost susținută de Reil (1923), Popa (1934 ; 1937) și alții, cu dovezi morfologice și experimentale. De aceea nu mai insistăm asupra acestei probleme.

Socotim mai interesante, ca rezultat al cercetărilor noastre, următoarele observații :

1. Bulele de „coloid” din plămîn, formate din stroma lipo-proteică a hematiilor fagocitate sau printr-un alt mecanism, pe care încă nu-l cunoaștem, conțin o mare cantitate de mucopolizaharide. De aceea ele se colorează intens cu reacția PAS. Faptul că această colorabilitate dispare prin acetilare și reapare după acetilare și tratare cu hidroxid de potasiu, constituie un argument histochemic în plus asupra naturii mucopolizaharidice a substanței înmagazinate în bula de „coloid”.

Tot în acest sens pledează metacromazia β , la colorația cu albastru de toluidină. Dispariția metacromaziei la albastru de toluidină, după extracția cu hialuronidază, demonstrează că mucopolizaharidul din bulele de „coloid”, care se găsesc în parenchimul respirator, este constituit în cea mai mare parte din acid hialuronic.

Observația că această metacromazie dispare și după digestie cu pepsină, ne permite să afirmăm că acidul hialuronic ar fi legat de o proteină nehistonică ce nu conține tirozină, întrucât reacția Millon a fost constant negativă. Prin distrugerea legăturii mucopolizaharid-proteină, din motive pe care nu le cunoaștem, acidul hialuronic își pierde proprietatea de a se colora metacromatic.

Întrucât, după cum am mai menționat în cuprinsul lucrării, bulele de „coloid” par a se forma, probabil, numai în citoplasma macrofagelor pulmonare, apare ca primă ipoteză; din rezultatele investigațiilor noastre, existența unei capacități a acestor celule de a fixa sau înmagazina acidul hialuronic pe stroma lipo-proteică a hematiilor fagocitate, respectiv pe bula de „coloid” neoformată.

2. Creșterea experimentală a aportului de material lipo-proteic necesar formării bulelor de „coloid” nu a dus în mod obligator, în cursul investigațiilor noastre, la activarea funcției „coloidogene” a plămînului. Această funcție nu a fost activată nici prin introducerea de substanțe de

tipul acetilcolinei și a histaminei, care măresc capacitatea coloidopexică-fagocitară a macrofagelor pulmonare (1).

3: După instilația intratraheală de heparină, am constatat o activare netă a funcției „coloidogene” a plămînului, însoțită de imagini microscopice, care indicau fixarea unei substanțe metacromatice pe bulele de „coloid”. Credem că această fixare s-ar face printr-o participare directă a macrofagelor pulmonare, întrucît heparina instilată nu difuzează în protoplasma celulelor, ci este fagocitată sub formă de particule, care sînt apoi fragmentate în interiorul macrofagelor, acest proces durînd 4—5 zile.

Substanța care se fixează sau este înmagazinată pe scheletul proteic al bulei de „coloid” nu mai are afinitățile tinctoriale și histochemice ale heparinei, ci ale acidului hialuronic.

Deci, o a doua ipoteză, care rezultă din observațiile noastre, este aceea că macrofagele pulmonare ar avea capacitatea de a transforma heparina în acid hialuronic, pe care îl înmagazinează sau îl fixează în corpusculii „coloidali”.

4. Procesul de „coloidogeneză” pulmonară apare cu o intensitate deosebită, în observațiile noastre experimentale, în faza premergătoare dezvoltării sclerozei din pereții alveolari. În această etapă, activarea funcției „coloidogene”, la proporții nemaîntîlnite în alte condiții experimentale, precede sau coincide în timp cu aspecte de depunere locală a acidului hialuronic în interstițiul conjunctiv al plămînului.

Ar rezulta, în linii mari, din investigațiile prezentate în această lucrare, că funcția „coloidogenă” a plămînului constă în capacitatea macrofagelor pulmonare de a elabora corpusculii „coloidali” din stroma lipo-proteică a hematiilor fagocitate și de a transforma heparina, sau substanțele înrudite cu ea, în acid hialuronic, pe care îl fixează și-l înmagazinează în aceste bule. Această funcție prezintă o activare deosebită în condiții patologice, sub influența creșterii cantității de histamină pulmonară, în fazele care preced dezvoltarea procesului de scleroză din pereții alveolari.

Nu putem face încă nici o afirmație dacă această funcție constituie o caracteristică numai a teritoriului pulmonar a țesutului reticulo-endothelial sau este o capacitate generală a elementelor retoteliu-histiocitare.

*Laboratorul de morfologie al Institutului
de terapeutică al Academiei R.P.R.*

МОРФО-ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ И ГИСТОХИМИЧЕСКИЕ НАБЛЮДЕНИЯ НАД „КОЛЛОИДАЛЬНЫМИ” ТЕЛЬЦАМИ В ЛЕГКИХ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

На основании многочисленных микроскопических наблюдений, проведенных на срезах и отпечатках легких, описывается процесс „коллоидогенезиса”, который происходит, по-видимому, только в легочных макрофагах.

Пузырьки „коллоида“ образуются в течение активного клеточного процесса превращения жирно-белкового субстрата, происходящего из красных телец и эритроцитарных фрагментов, фагоцитированных этими макрофагами.

С гистохимической точки зрения „коллоидальные“ образования содержат большое количество мукополисахаридов, представленных в особенности гиалуроновой кислотой.

Экспериментальные исследования, доказывающие усиление „коллоидогенной“ функции легкого в результате интратрахеального введения гепарина, дают возможность защищать гипотезу, согласно которой легочные макрофаги в состоянии превращать гепарин или подобные ему вещества в гиалуроновую кислоту и задерживать и откладывать эту кислоту в жирно-белковом остове фрагментов фагоцитированных эритроцитов.

„Коллоидогенная“ функция легкого значительно активизируется в стадиях, предшествующих развитию процесса легочного склероза. Указанная активизация обуславливается увеличением количества гистамина, содержащегося в легком, и исчезает после введения противогистаминовых препаратов.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Отпечаток легкого морской свинки. Пузырек „коллоида“ в протоплазме макрофага. Окраска по Май-Грюнвальд-Гимза. $\times 3\ 000$.

Рис. 2. — Отпечаток легкого морской свинки. Начальная стадия образования пузырька „коллоида“ путем дегемоглобинизации фагоцитированных эритроцитов. Стрелкой отмечено такое образование, в данной стадии неокрашиваемое; оно расположено рядом с эритроцитом, обладающим нормальной окрашиваемостью. Окраска по Май-Грюнвальд-Гимза. $\times 2\ 000$.

Рис. 3. — Отпечаток легкого морской свинки. Более поздняя стадия образования пузырьков „коллоида“ с появлением метахроматической окрашиваемости различной интенсивности. Окраска по Май-Грюнвальд-Гимза. $\times 3\ 500$.

Рис. 4. — Срез легкого морской свинки. А — пузырек „коллоида“ как продукт мерокринной секреции. Окраска толуидиновым синим. $\times 3\ 500$. В — пузырек „коллоида“ как продукт голокринной секреции. Окраска толуидиновым синим. $\times 3\ 500$.

Рис. 5. — Срез легкого морской свинки. Вид пузырьков „коллоида“ в области усиленного „коллоидогенезиса“. Окраска ШИК. $\times 220$.

Рис. 6. — Срез легкого морской свинки. Полное исчезновение пузырьков „коллоида“ вследствие предупреждения реакции ШИК путем ацетилирования. $\times 220$.

OBSERVATIONS MORPHO-FONCTIONNELLES ET HISTO- CHIMIQUES SUR LES CORPUSCULES « COLLOÏDAUX » DES POUMONS

RÉSUMÉ

Etayés de nombreuses observations microscopiques effectuées sur des sections et des empreintes de poumon, les auteurs décrivent un processus de « colloïdogénèse », qui semble se produire uniquement dans les macrophages pulmonaires.

La formation des bulles de « colloïde » est due à un processus cellulaire actif de transformation du substratum lipo-protéique résultant des hématies et des fragments érythrocytaires phagocytés par ces macrophages.

Au point de vue histochimique, les formations « colloïdales » contiennent une grande quantité de mucopolysaccharides, représentés surtout par l'acide hyaluronique.

Les investigations expérimentales, qui démontrent une augmentation de la fonction « colloïdogène » du poumon après des instillations intratrachéales d'héparine, permettent de soutenir l'hypothèse que les macrophages pulmonaires auraient la capacité de transformer l'héparine, ou les substances voisines, en acide hyaluronique et de fixer et déposer cet acide sur le stroma lipo-protéique des fragments d'hématies phagocytées.

La fonction « colloïdogénétique » du poumon est considérablement activée pendant les phases qui précèdent l'apparition du processus de sclérose pulmonaire. Cette activation est conditionnée par l'augmentation de la quantité d'histamine dans le poumon et disparaît après l'administration d'antihistaminiques.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Empreinte de poumon de cobaye. Bulle de « colloïde » dans le protoplasma d'un macrophage (coloration au May-Grünwald-Giemsa, 3 000 ×).

Fig. 2. — Empreinte de poumon de cobaye. Stade initial de formation de la bulle de « colloïde », par déshémoglobinsation des hématies phagocytées. La flèche indique l'une de ces formations qui, à ce stade, ne prend pas la coloration, situé auprès d'une hématie à la colorabilité normale (coloration au May-Grünwald-Giemsa, 2 000 ×).

Fig. 3. — Empreinte de poumon de cobaye. Phase plus avancée de formation des bulles de « colloïde », avec apparition d'une colorabilité métachromatique d'intensités différentes (coloration au May-Grünwald-Giemsa, 3 500 ×).

Fig. 4. — Section de poumon de cobaye. a) Bulle de « colloïde » apparaissant comme un produit de sécrétion mérocrine (coloration au bleu de toluidine, 3 500 ×). b) Bulle de « colloïde » apparaissant comme un produit de sécrétion holocrine (coloration au bleu de toluidine, 3 500 ×).

Fig. 5. — Section de poumon de cobaye. Aspect des bulles de « colloïde » dans une région de « colloïdogénèse » intense (coloration au PAS, 220 ×).

Fig. 6. — Section de poumon de cobaye. Disparition totale des bulles de « colloïde » par suite d'une acétylation pour prévenir la réaction PAS (220 ×).

BIBLIOGRAPHIE

1. Lupu N. Gh. și Velican C., *Rolul sistemului nervos în patogenia pneumoconiozelor*, Ed. Acad. R.P.R., 1953.
2. — *Pneumoconiozele neprofesionale*, Ed. Acad. R.P.R., 1955.
3. Uspenski V. I., *Arhiv patologhii*, 1952, nr. 4, p. 86.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL FUNCȚIILOR HEPATICE ÎN TIMPUL EFORTULUI SPORTIV *)

DE

ȘT. MAXIMILIAN, I. COSMULESCU, V. MAXIMILIAN și OCT. POPESCU

Modificările funcționale ale ficatului în timpul efortului fizic au fost investigate mai ales pe animale, participarea acestui organ în activitatea musculară fiind unanim recunoscută. S-a dovedit, prin cercetări experimentale, că activitatea normală a ficatului este indispensabilă hipertrofiei mușchiului supus la eforturi repetate. Totuși, numărul cercetărilor asupra corelațiilor funcționale dintre ficat și efort, la om, este redus. Aceasta s-ar putea datora faptului că probele funcționale hepatice folosite nu sînt întotdeauna specifice și nu evidențiază modificări discrete, care sînt la limita fiziologicului. În plus, efortul nu are un răsunset imediat asupra ficatului, ci implică un timp de latență.

În lucrarea de față prezentăm o serie de rezultate obținute la oameni sănătoși—supuși la un efort mare și de durată — prin aplicarea unor teste metabolice, în determinismul cărora participă, în măsură mai mare sau mai mică, și ficatul. Observațiile au fost făcute pe loturi de sportivi (canotori) care, după cum se știe, depun în cursul antrenamentelor și competițiilor o activitate musculară deosebit de intensă. Cercetările au fost făcute înainte și imediat după efortul sportiv.

În afară de un examen clinic amănunțit, în care se urmărea depistarea simptomelor de mică insuficiență hepatică (după o foaie de observație adaptată acestui scop), s-au efectuat : *a*) testul galactozuriei provocate, după Bauer ; *b*) testul eliminării prin urină a corpurilor carbonilați ; *c*) testul activității catalazice a sîngelui ; *d*) indicele de imperfecție ureogenică al lui Maillard.

După cum se știe, galactozuria provocată, considerată de mulți ca un test foarte fidel de explorare hepatică, dă indicații asupra funcției glucidopexice a acestui organ.

*) Comunicare prezentată la Institutul de terapeutică al Academiei R.P.R., în ședința din 3 februarie 1958.

Testul eliminării prin urină a corpurilor carbonilați explorează metabolismul glucidelor în momentul crucial al degradării lor, anume în faza în care are loc producerea de corpi purtători de funcție carbonil (carbon legat prin dublă legătură de oxigen), al căror reprezentant principal este acidul piruvic. Aplicat de S. Iagnov, Marcela Zamfirescu-Gheorghiu și colaboratori în afecțiunile hepatice acute și cronice, acest test a arătat că mărirea eliminării corpurilor carbonilați este în mare măsură paralelă cu evoluția clinică a bolii. Testul, ușor de executat, ni s-a părut util pentru studiul arderilor glucidelor în organism, în cursul efortului fizic.

Cercetarea activității catalazice sanguine permite aprecierea participării ficatului în procesele oxidative și anume în anihilarea apei oxigenate metabolice, produsă în cursul unei oxidări prin dehidrogenare. Testul a fost aplicat de S. Iagnov, M. Zamfirescu-Gheorghiu și colaboratori în afecțiunile hepatice, mai ales în hepatita epidemică și ciroză. În aceste afecțiuni s-a pus în evidență o scădere a activității catalazice. Valoarea clinică a testului constă, în special, în aprecierea evoluției bolii. Astfel, în hepatita epidemică, activitatea catalazică, care este scăzută, revine spre normal, paralel cu ameliorarea clinică.

Indicele de imperfecție ureogenică al lui Maillard, explorând funcția de transformare a compușilor amoniacali în uree, permite aprecierea uneia dintre cele mai importante activități hepatice, cea legată de degradarea protidelor, care sînt substanțele plastice principale. În același timp, testul Maillard, exprimînd raportul azot-formol/azot-hipobromit, adică raportul dintre azotul amoniacal și azotul ureic, este un bun indicator al capacității de echilibru acido-bazic al organismului.

Astfel, prin cele patru teste citate, am putut obține date asupra funcțiilor glucidopexică, glucidolitică, detoxifiantă și ureogenică ale ficatului.

MATERIAL ȘI METODĂ

Observațiile noastre se referă la 37 de canotori, dintre care 26 din lotul de canotaj academic, iar 11 din lotul de caiac-canoe. În plus, am urmărit și un lot de alți 16 sportivi, de aceeași specialitate (canotaj academic), care ne-au servit ca martori. Observațiile noastre se întind pe un interval de peste șase luni, în care timp s-au aplicat testele de mai multe ori, iar sportivii se aflau sub control medical, urmînd un regim de antrenament și de alimentație dozat după criterii precise. Cercetările au fost adaptate perioadelor de activitate ale canotorilor și anume perioada de antrenament de condiție fizică (sau perioadă de tranziție), perioada de antrenament pe apă și perioada concursurilor.

Tuturor sportivilor li s-a făcut, la începutul cercetărilor, examenul clinic și proba galactozuriei. Aceste examene au fost repetate și între perioadele de activitate sportivă. Apoi, s-a determinat eliminarea corpurilor carbonilați, activitatea catalazică sanguină și indicele de imperfecție ureogenică înainte și după o ședință de antrenament de condiție fizică, de antrenament pe apă și o probă de concurs.

REZULTATE

Examenul clinic nu a putut pune în evidență nici o tulburare generală sau hepatică.

Proba galactozuriei a arătat, după două ore, o eliminare oscilând între 0,47 și 2,8 g, iar după patru ore, de la urme nedozabile până la 1,68 g galactoză. În nici unul din cazuri, eliminarea în patru ore nu a depășit limita patologică de 3 g. În cele mai multe cazuri, concentrația de galactoză a depășit totuși 6 g ‰.

Eliminarea corpurilor carbonilați, care la normal oscilează în jurul a 300 mg acid piruvic la litru de urină, a fost găsită crescută la o primă determinare, la aproape 2/3 dintre sportivi. Eliminarea acestor corpi a scăzut ulterior, nedepășind limitele superioare ale normalului decît la 1/5 sau 1/6 dintre sportivii cercetați, valorile creșterilor fiind și ele cu mult mai reduse decît cele constatate la primele determinări. După o ședință de lucru, în perioada de antrenament, dozarea corpurilor carbonilați arată în aproximativ 1/3 din cazuri o creștere a eliminărilor, înainte și după efort; dimpotrivă, spre sfîrșitul perioadei de observație, după un efort de concurs, eliminarea a fost scăzută în aproape toate cazurile.

Activitatea catalazică a sîngelui, al cărei indice variază la normal între 43 și 52, a fost găsită, la o primă determinare, la majoritatea sportivilor în limite normale sau, excepțional, ușor crescută; la 1/3, indicele a fost sub 40. Indicele catalazic a crescut în determinările ulterioare, depășind la aproape 1/2 din cazuri limita superioară a normalului. În cele mai multe cazuri, după efortul de antrenament sau de concurs, indicele activității catalazice sanguine a scăzut.

Coeficientul de imperfecție ureogenică, ale cărui variații, la normal, oscilează în jurul valorii 6,5, ne-a dat, la o primă determinare, o cifră crescută în aproape toate cazurile, la mulți sportivi fiind chiar apreciazabil crescută. La o determinare ulterioară, cam la 1/2 din cazuri, creșterea se accentuează. Spre sfîrșitul perioadei de antrenament, înainte de concursuri, valorile scad în toate cazurile, ajungînd în peste 2/3 din cazuri la cifrele normale sau chiar mai jos. Imediat după efort, valorile acestui coeficient nu se modifică constant în același sens, creșterile fiind mai frecvente după eforturile depuse în perioade de început a antrenamentelor și mai rar în timpul cînd antrenamentele erau avansate.

Prezentăm o parte din rezultatele noastre în tabelul nr. 1.

DISCUȚII

Trebuie ținut seama de două fenomene importante, care se produc în timpul efortului muscular și anume: a) mușchiul în contracție consumă o parte din acidul piruvic din sînge, influențînd eliminarea corpurilor carbonilați în urină; b) coeficientul de imperfecție ureogenică este influențat de pH-ul sanguin, întrucît, în acidoză, rinichiul elimină o cantitate crescută de amoniac. Efortul sportiv tinde să provoace un grad mai mult

sau mai puțin accentuat de acidoză (în funcție de antrenament, de intensitatea și de durata efortului). Pentru aceste motive, rezultatele noastre oglindesc doar aspecte din metabolismul general glucidic și protidic în cursul efortului fizic. Desigur că ficatul deține un rol principal în aceste procese metabolice, care însă depășesc, fără îndoială, celula hepatică.

Considerate strict din punctul de vedere hepatic și al obiectivului de care ne preocupăm, testul eliminărilor prin urină a corpurilor carbonilați, testul activității catalazice și coeficientul de imperfecție ureogenică sînt cu atît mai apropiate de normal, cu cît perioada de antrenament este mai înaintată. Aceasta ar traduce o adaptare crescută a organismului antrenat la metabolismul de efort și deci și o creștere a activităților metabolice hepatice. Într-adevăr, N. N. I a k o v l e v a observat că prin antrenament crește activitatea enzimatică a mușchilor și rezervele de glucide din ficat. L. G. L e ș k e v i c i, A. F. M a k a r o v a și N. N. I a k o v l e v au observat că, la canotorii corect și temeinic antrenați, valorile lactacidemiei și piruvicemiei sînt mai mici. L. I. I a m p o l s k a i a ajunge la concluzii similare, experimentînd pe animale antrenate și neantrenate la efort fizic.

Mai notăm că la majoritatea sportivilor investigați de noi, cifrele „cele mai bune” au fost înțîlnite tocmai înaintea concursului, ceea ce ne permite să credem că intervine sistemul nervos central în reglarea adaptării optime la efort. De altfel, N. N. I a k o v l e v, N. I. T a v a s t ș e r n a, I. I. Ț i g a n k o v a, L. I. I a m p o l s k a i a etc. au reușit să pună în evidență, la sportivi, modificări în metabolismul intermediar, în funcție de emoțiile pozitive sau negative ale rezultatului concursului.

Testul galactozuriei provocate, cu rezultatele lui la limita superioară a normalului, precum și cifrele indicelui de imperfecție ureogenică crescute la primele investigații, arată un oarecare grad de solicitare maximă a funcțiilor respective hepatice. La fel scăderea activității catalazice sanguine după efort indică o suprasolicitare funcțională a ficatului, celula hepatică fiind considerată ca singura sursă de catalază. Revenirea la cifre normale sau chiar crescute arată însă că prin antrenament bine condus ficatul poate face față acestor solicitări.

Cu toate că, imediat după efort, testul eliminării corpurilor carbonilați și coeficientul de imperfecție ureogenică nu indică strict modificarea funcțională hepatică, valoarea lor ca probe funcționale metabolice de efort nu scade. De altminteri, micșorarea eliminării corpurilor carbonilați în urină este în plus și un indicator prețios al capacității de ardere anaerobiotică a musculaturii. Creșterea corpurilor carbonilați la peste jumătate din canotori în perioada inițială arată tocmai o adaptare insuficientă a mușchului, încă incomplet antrenat. De aceea, credem că testul sîmple și comod al corpurilor carbonilați constituie un mijloc deosebit de util în cercetarea modificărilor umorale în cursul efortului, el putînd înlocui în mare măsură determinările mai pretențioase ale piruvicemiei. Mai mult chiar, credem că în raport cu valoarea corpurilor carbonilați în urină, se poate regla și regimul alimentar. O cifră crescută exagerat sugerează exces glucidic în rație. O cifră care se menține mare și după efort

Tabelul nr. 1

Nr.	Numele	Ședință de antrenament de condiție fizică						Perioada de antrenament pe apă			Probă de concurs —					
		înainte de antrenament			imediat după antrenament			corpi carbonilați mg ‰	indice catalazic %	indice de imperfecție ureogenică	înainte de concurs			imediat după concurs		
		corpi carbonilați mg ‰	indice catalazic %	indice de imperfecție ureogenică	corpi carbonilați mg ‰	indice catalazic %	indice de imperfecție ureogenică				corpi carbonilați mg ‰	indice catalazic %	indice de imperfecție ureogenică	corpi carbonilați mg ‰	indice catalazic %	indice de imperfecție ureogenică
1	B. I.	616	36	—	528	36	—	100	45	14,5	246	36	11,3	114	27	7,8
2	B. D.	540	47	9,9	572	50	10,7	176	65	14,1	264	50	9,6	158	32	8,4
3	B. C.	484	54	9,5	704	59	10,4	264	61	10,5	150	49	6,9	202	40	6,3
4	C. S.	308	68	7,2	528	59	12,7	132	69	12,9	220	58	10,5	176	66	8,9
5	S. G.	484	42	8,4	616	43	9,5	158	52	12,5	154	55	7,7	123	41	8,2
6	B. G.	616	37	9,1	792	44	13,4	220	53	14,3	572	44	12,3	150	32	7,3
7	B. I.	—	—	—	—	—	—	132	66	10,2	202	57	5,7	176	43	7,0
8	P. I.	704	43	11,5	308	42	16,6	176	47	11,2	167	43	9,7	150	35	7,3
9	B. A.	—	—	—	—	—	—	158	—	7,4	352	—	6,7	282	—	8,6
10	S. A.	308	37	6,0	484	42	8,3	150	37	7,7	193	—	—	176	—	—
11	R. S.	—	—	—	—	—	—	440	—	9,0	246	—	5,4	220	—	6,0
12	P. S.	352	51	9,5	528	51	12,8	—	57	—	264	—	4,5	176	—	7,9
13	B. A.	1012	50	—	942	43	—	132	52	8,8	233	37	5,8	141	39	7,0
14	R. E.	616	43	18,9	572	37	13,0	132	53	9,5	220	44	6,6	132	50	6,4
15	I. G.	264	46	11,5	290	42	7,6	—	—	—	440	58	7,4	154	42	7,6
16	S. I.	264	43	13,7	334	37	11,8	220	49	8,0	185	42	4,5	123	32	5,1
17	B. I.	132	43	18,1	132	56	11,2	158	55	11,3	440	48	5,7	176	32	5,6
18	G. D.	484	27	7,6	264	19	6,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	V. C.	352	45	16	370	44	12,2	176	66	10,1	—	—	—	—	—	—
20	F. G.	396	39	11,0	352	36	11,1	334	49	12,0	—	—	—	—	—	—
21	S. I.	440	39	—	370	41	—	132	53	6,4	198	55	4,9	154	35	9,1
22	K. F.	—	—	—	—	—	—	193	59	6,5	396	57	4,9	158	38	7,3
23	Q. I.	484	29	17,5	528	23	22,6	220	31	7,1	158	23	6,2	193	42	5,8
24	B. D.	220	50	10,1	334	47	8,8	396	59	9,8	150	51	4,9	158	55	7,6
25	K. C.	176	55	7,4	158	44	7,1	334	58	7,8	176	—	7,2	—	—	—
26	K. G.	396	45	—	422	41	—	150	55	10,1	193	34	5,3	150	53	6,5

poate indica o necesitate crescută a organismului în vitamină B (în special B₁).

La rîndul lui, coeficientul de imperfecție ureogenică (Maillard), cercetat după efort, servește și drept coeficient de acidoză și dă indicații asupra intensității proceselor oxidative din organism, care se produc în cursul efortului. Dacă la unii sportivi, după efort, creșterea acestui indice va fi mai mică (cu alte cuvinte evoluția spre acidoză se va produce în limite mai reduse), se poate susține că aceștia sînt mai bine antrenați.

CONCLUZII

1. Proba galactozuriei provocate și studiul indicelui de imperfecție ureogenică la canotori, aplicate de mai multe ori în cursul unui sezon sportiv, au arătat un grad de suprasolicitare a ficatului.

2. Studiul indicelui de activitate a catalazei sanguine, înainte și imediat după efort, arată în cele mai multe cazuri o scădere a acesteia.

3. În urma antrenamentului, indicele catalazemiei, eliminarea de corpi carbonilați prin urină și testul de imperfecție ureogenică arată o adaptare din ce în ce mai bună la efortul muscular.

4. Testele folosite și în special eliminarea urinară a corpurilor carbonilați și indicele de imperfecție ureogenică pot da indicații asupra adaptării progresive a organismului la efort și deci a condițiilor de antrenament ale sportivilor.

К ВОПРОСУ О ПЕЧЕНОЧНЫХ ФУНКЦИЯХ ВО ВРЕМЯ ФИЗИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ СПОРТСМЕНОВ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Авторы исследовали на 37 спортсменах печеночные функции во время физической нагрузки, применяя следующие методы: клиническое исследование, тест искусственной галактозурии, пробу выделения с мочой карбонильных тел (выраженных в пировиноградной кислоте), тест каталазной активности крови и показатель уреогенического несовершенства.

Авторы приходят к выводу, что существует некоторое напряжение печени, в особенности в начале спортивного сезона, но что при хорошо проводимой тренировке получается прогрессивное приспособление организма к физической нагрузке. Это приспособление может быть выявлено пробами, к которым прибегли авторы.

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES FONCTIONS HÉPATIQUES PENDANT L'EFFORT SPORTIF

RÉSUMÉ

Les auteurs étudient les fonctions du foie pendant l'effort physique chez 37 sportifs, à l'aide des méthodes suivantes : examen clinique, test de la galactosurie provoquée, test de l'élimination urinaire des corps carbonylés (exprimés en acide pyruvique), test de l'activité catalasique du sang et index d'imperfection uréogénique.

Ils en tirent la conclusion qu'un certain degré de sursollicitation du foie existe, surtout au début de la saison sportive, mais qu'un entraînement correctement dirigé aboutit à une adaptation progressive de l'organisme à l'effort. Cette adaptation de l'organisme peut être décelée par les tests que les auteurs ont appliqués.

BIBLIOGRAFIE

1. Albeaux-Fernet M., *L'exploration fonctionnelle du foie*, in *Traité de Médecine*, t. VIII, Paris, Ed. Masson, 1948, p. 27.
2. Iagnov S., Zamfirescu-Gheorghiu M., Kreindler F., Popescu Gr. I., Safirescu E. și Maximilian Șt., *Valoarea hepato-clinică a catalazei sanguine (Cercetări clinice și experimentale)*, Bul. științ. Acad. R.P.R., Secția de științe medicale, 1955, t. VII, nr. 3, p. 673.
3. Iagnov S., Zamfirescu-Gheorghiu M., Popescu Gr. I., Fischer S. P., Simionovici B. și Maximilian Șt., *Valoarea clinică a testului eliminării prin urină a corpilor carbonilați, exprimați în acid piruvic, pentru studiul evoluției hepatitei epidemice*, Probleme de terapeutică, 1956, vol. 4, p. 111.
4. Iakovlev N. N., *Nekotortie rezultati i perspektivy sovetskoi biokhimii sportsmen v rabote osnovaniya prinzipov i metodov trenirovki*, Teoria i praktika fiziceskoi kulturi, 1956, t. XIX, nr. 7, p. 56.
5. Iakovlev N. N., Leșkevici L. G., Popova N. K. i Iampolskaia L. I., *Biohimiceskie izmeneniia v krovi u greblov v usloviah trenirovki i sorevnovanii*, Teoria i praktika fiziceskoi kulturi, 1954, t. XVII, nr. 8, p. 576.
6. Iampolskaia L. I., *Biohimiceskie izmeneniia v mišecinoi tkani trenirovannykh i netrenirovannykh životnykh pod vlianiem mišecinykh nagruzok*, Fiziolog. jurnal, 1952, nr. 1, p. 91.
7. Leșkevici L. G., Makarova A. F. i Iakovlev N. N., *Fiziologo-himiceskaia oŝenka sredstv i metodov kruglogodičnoi trenirovki greblov*, Teoria i praktika fiziceskoi kulturi, 1955, t. XVIII, nr. 6, p. 321.
8. Morin Georges, *Physiologie du travail humain*, Paris, Ed. Masson, 1946.
9. Ronchèse A., *Guide pratique pour l'analyse des urines*, Paris, Ed. Baillière, 1930.
10. Tavastšerna N. I., *Znachenie sdvigov kislotnoščelocinovo ravnovesia pri fiziceskikh upraŝneniiah*, 1952, t. XV, nr. 10, p. 725.
11. Tîgankova I. I., *Izmenenie kartiny perifericeskoi krovi u učastnikov motokrossov*, Teoria i praktika fiziceskoi kulturi, 1955, t. XVIII, nr. 8, p. 526.
12. Ulmeanu F. C., Rugendorf E., Săvescu G. și Nițescu A., *Manual de fiziologie cu aplicații la exercițiile fizice*, București, Ed. Cultură fizică și sport, 1954.

CERCETĂRI EXPERIMENTALE ȘI CLINICE ASUPRA ACTIVITĂȚII LACTICO-, GLUCO- ȘI CITRICODEHIDRAZELOR HEPATICE *)

DE

MARCELA ZAMFIRESCU-GHEORGHIU și ELENA HERCK

Cercetarea de față a avut două obiective principale : primul a fost stabilirea activității lactico-, gluco- și citricodehidrazelor hepatice la iepurele normal și urmărirea eventualelor modificări ale acestora în hepatita toxică, provocată prin oleu fosforat ; al doilea, încercarea de a transforma datele experimentale într-un test clinic, prin stabilirea activității aceluiași dehidraze urmărite, în ficatul de șoarece alb și studierea eventualelor variații ale acestora în prezența serului obținut de la bolnavi cu diferite afecțiuni hepatice cronice, în comparație cu serul de om normal.

Cele trei dehidraze amintite fac parte, ca și succindehidraza, cercetată anterior de unii dintre noi (10), din grupul mare al anaerodehidrazelor (3), (6).

MATERIAL ȘI METODA

Metoda curent folosită pentru determinarea valorii funcționale a anaerodehidrazelor este cea stabilită de Thunberg și bazată, în principiu, pe măsurarea activității dehidrogenante a acestor enzime prin timpul de decolorare al albastrului de metilen (5), (6), (8), care servește drept acceptor al hidrogenului mobilizat de enzimă de pe substratul care se oxidează prin pierdere de hidrogen. Metoda Friedeman-Hollander (8), folosită în cercetările noastre, este în principiu metoda Thunberg, în care înlăturarea contactului cu aerul se realizează nu prin vid, ci printr-un strat izolator de agar.

Am folosit ca substrat soluții M/5 de lactat de sodiu pentru lacticodehidrază, citrat de sodiu neutru pentru citricodehidrază și glucoză pentru glucodehidrază, toate la pH : 7,4.

*) Comunicare prezentată la Institutul de terapie clinică al Academiei R.P.R., în ședința din 3 februarie 1958.

Ca acceptor de hidrogen, am folosit soluția de albastru de metilen 1/4 000.

Ca sursă de enzimă, am folosit omogenatul de ficat de iepure și de soarece alb, în soluție tampon fosfat la pH : 7,4. Ficatul este în prealabil foarte bine spălat în apă și nu în tampon fosfatic, după observația lui Thunberg (1), pentru îndepărtarea cât mai completă a substratelor proprii organului, care ar putea influența timpul de decolorare al albastrului de metilen. Concentrația omogenatului a fost stabilită prin tatonări la 0,250 g organ proaspăt pe ml soluție tampon, ceea ce corespunde la 0,040 g țesut uscat pe ml soluție. Ca izolator am folosit soluția de agar 2 g % la pH neutru, obținut prin adăugare de fosfat de potasiu ($\text{PO}_4 \text{ HK}$).

Pentru realizarea primului obiectiv al cercetării noastre, aplicând tehnica descrisă, am lucrat cu un lot de 22 de iepuri, a căror greutate era cuprinsă între 1 800 și 2 200 grame. Dintre aceștia, 11 au servit drept martori pentru determinarea activității medii a celor trei dehidraze în ficatul iepurelui normal. Ceilalți 11 au fost intoxicați cu oleu fosforat, sol. 1 g C_{10} , în doze totale progresiv crescînde, folosindu-se pentru toți doza *pro die* de 2 mg fosfor. Dozele totale administrate au fost de 3 mg, 8 mg, 12 mg, 24 mg, 36 mg, 42 mg și 52 mg fosfor. Pentru a putea urmări corespondența dintre activitățile enzimatice, eventualele lor modificări și starea anatomică a ficatului, s-a studiat, în mod special, condriomul și rezervele de glicogen, atât în ficatul animalelor sănătoase, cât și al celor intoxicate cu oleu fosforat.

Pe ficatul animalelor sănătoase s-au stabilit, pentru condițiile noastre de lucru, următoarele valori : puterea reducătoare a omogenatului de organ față de albastrul de metilen, în absența oricărui substrat supra-adăugat și s-a exprimat această putere în timpul de decolorare ; valorile medii normale ale activității celor trei enzime urmărite, exprimate de asemenea în timpul de decolorare al albastrului de metilen. Valorile medii găsite sînt următoarele : puterea reducătoare a omogenatului de ficat de iepure normal, 40 de minute ; activitatea lacticecodehidrazei hepatice, 24 de minute ; activitatea glucodehidrazei, 29 minute și activitatea citricodehidrazei, 36 de minute.

La iepurii intoxicați cu oleu fosforat, pentru doze cuprinse între 3 și 8 mg fosfor, nu se observă nici o modificare însemnată a timpului de decolorare corespunzător activității celor trei dehidraze. Între 12' și 18 mg fosfor, activitatea gluco- și citricodehidrazelor nu arată nici o modificare, în timp ce activitatea lacticecodehidrazei este ușor accelerată, astfel încît timpul de decolorare este de 15.—18 minute, față de 24 de minute la normal.

La iepurii intoxicați cu doze mai mari de fosfor (42—52 mg fosfor doză totală) se observă inhibarea capacității reducătoare a omogenatului de ficat, timpul de decolorare al albastrului de metilen, în probele martor fără substrat, fiind cuprins între 45 și 48 de minute, față de 40 de minute la normal, precum și inhibarea celor trei activități enzimatice urmărite, timpul de decolorare al albastrului de metilen prelungindu-se. Valorile observate pentru timpul de decolorare corespunzător celor trei activități

enzimatice sînt următoarele: lacticodehidraza 32—35 de minute, față de 24 de minute la normal; glucodehidraza 38—42 de minute, față de 29 de minute la normal; citricodehidraza 42—43 de minute, față de 36 de minute la normal.

Din punct de vedere anatomo-patologic, după dozele toxice totale cuprinse între 3 și 18 mg, se constată hiperemie, hiperplazia celulelor Kupffer, intumescență tulpure, degenerescență granulo-vacuolară cu reduceri ușoare ale rezervelor de glicogen și inconstante tulburări de repartiție ale condriomului. Pentru dozele toxice totale cuprinse între 18 și 52 mg fosfor, se observă alterări degenerative marcate ale celulelor hepatice, cu picroze, cariolize, necroze celulare, grăsimi în picături, repartizate fără topografie anumită; rezervele de glicogen sînt reduse, condriomul este inegal repartizat în celule sau foarte slab reprezentat sub formă de granule, mai ales în celulele din jurul spațiilor lui Kiernan.

Pentru realizarea celui de-al doilea obiectiv al cercetării noastre, care a constat în încercarea de a găsi un test clinic legat de eventualele modificări de activitate ale celor trei dehidraze din omogenatele de ficat, în prezența serului obținut de la bolnavi cu afecțiuni hepatice cronice, în comparație cu serul normal, s-a procedat după cum urmează. S-a ales șoarecele alb, ca animal de laborator mai lesne de manipulat, și s-a stabilit în omogenatul de ficat, pregătit ca și cel de iepure, puterea de reduce a organului față de albastrul de metilen și valorile medii normale ale celor trei activități dehidrazice, exprimate în timpul de decolorare al albastrului de metilen. Aceste valori medii, stabilite pe 20 de șoareci albi, în 5 experiențe, sînt, în condițiile noastre de lucru, următoarele: puterea reductoare a omogenatului de ficat, 40 de minute; activitatea lacticodehidrazei hepatice, 26 de minute; activitatea glucodehidrazei hepatice, 30 de minute; activitatea citricodehidrazei, 20 de minute.

Pe omogenatul de ficat al altor 40 de șoareci, în 10 experiențe, s-a urmărit activitatea aceluiași dehidraze, în prezența serului obținut de la bolnavi cu afecțiuni hepatice (1 ml ser pentru fiecare tub de reacție), în comparație cu activitatea aceluiași dehidraze în prezență de ser normal (1 ml ser pentru fiecare tub de reacție). Am folosit serul provenit de la 21 de cazuri de afecțiuni cronice hepatice, astfel repartizate: 4 ciroze ascitogene, o ciroză icterigenă, 16 hepatite cronice avînd teste de disproteinemie pozitive. Urmărind astfel comparativ timpul de decolorare al sistemelor de reacție, se observă că activitatea lactico- și citricodehidrazelor din omogenatul de șoarece alb nu este modificată de prezența serului normal sau a celui provenit de la bolnavii cu afecțiunile hepatice amintite. În ceea ce privește glucodehidraza, nu s-a observat nici o modificare de activitate în prezența serului normal și o ușoară activare a acesteia, cu timp de decolorare scurtat, între 20 și 25 de minute, față de valoarea medie normală de 30 de minute în 6 din cele 21 de cazuri observate și anume: în 4 hepatite cronice și 2 ciroze, dintre care una ascitogenă și cealaltă icterigenă. Scăderea cea mai mare a timpului de decolorare, corespunzător celei mai accentuate activări a glucodehidrazei (20 de minute), s-a obținut într-un caz de hepatită cronică, care după șase luni revine în clinică cu sindrom de hipertensiune portală, iar valoarea imediat următoare de timp

de decolorare — 22 de minute — s-a observat în alt caz de hepatită cronică (după hepatită epidemică), care la un an după boală are încă reacția cu timol intens pozitivă (46).

DISCUȚII

Modificările activității celor trei dehidraze observate, în unele stadii ale intoxicației fosforate la iepure, cât și mărirea relativă a activității glucodehidrazei hepatice prin serul provenit de la unii bolnavi cu afecțiuni cronice hepatice, presupunem că sînt legate atît de alterări ale condrionului hepatic (2), (4), găsite de altfel în ficatul unora dintre iepurii intoxicați, cât și de prezența unor metaboliți cu acțiune de activare sau inhibare asupra enzimelor urmărite și puși în circulație datorită leziunilor parenchimului hepatic. Din cercetări făcute de E. S o r u și colaboratori (7) rezultă că acizii ribo- și dezoxiribonucleic pot avea acțiune de inhibare sau activare asupra dehidrazelor hepatice. Cercetări făcute de P o r t o c a l ă, M e s r o b e a n u, M i t r i c ă, cât și de unii dintre noi (9), au arătat creșteri ale concentrației acestor acizi în serul unor forme de hepatită epidemică gravă, în ciroze și în unele hepatite cronice.

CONCLUZII

1. Activitatea laticodehidrazei hepatice este accelerată în primele stadii ale intoxicației fosforate la iepure (12—18 mg fosfor doză totală).
2. Activitatea lactico-, gluco- și citricodehidrazei hepatice la iepure este inhibată în stadii mai înaintate ale intoxicației fosforate (doză toxică 42—52 mg fosfor).
3. Serul bolnavilor de hepatită cronică și ciroză activează ușor glucodehidraza hepatică a șoarecelui alb în aproximativ o treime (28,5%) din cazurile observate.

*Institutul de terapeutică al Academiei R.P.R.,
Secția de la Spitalul „I. C. Frimu”*

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ПЕЧЕНОЧНЫХ ЛАКТО-, ГЛИКО- И ЦИТРОДЕГИДРАЗ В ЭКСПЕРИМЕНТЕ И КЛИНИКЕ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

На основании опытов, проведенных на 22 кроликах и 60 белых мышах, и клинического исследования 21 случая хронического заболевания печени, авторы доказывают, что у кролика активность печеночных лакто-, глико- и цитродегидраз подавляется в более поздних стадиях фосфорной интоксикации (общая токсическая доза 42—52 мг фосфора), а активность лактодегидразы слегка ускорена в начальных

стадиях фосфорной интоксикации (общая токсическая доза 3—12 мг фосфора).

Сыворотка больных, страдающих хроническим гепатитом и циррозом, слегка активировала печеночную гликодегидразу белой мыши в почти одной трети (28,5%) случаев, наблюдавшихся хронических заболеваний.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES ET CLINIQUES SUR L'ACTIVITÉ DES LACTO-, GLYCO- ET CITRICO-DÉHYDRASES DU FOIE

RÉSUMÉ

Au cours d'une étude expérimentale et clinique portant sur 22 lapins, 60 souris blanches et 21 observations d'affections hépatiques chroniques, les auteurs démontrent que l'activité des lacto-, glyco- et citrico-déhydrases du foie est inhibée chez le Lapin pendant les stades plus avancés de l'intoxication phosphorée (dose toxique totale de 42 à 52 mg de phosphore); aux premiers stades de cette intoxication (dose toxique totale de 3 à 12 mg de phosphore), l'activité de la lacto-déhydrase est légèrement accélérée.

Le sérum des malades d'hépatite chronique ou de cirrhose active légèrement la glyco-déhydrase hépatique de la Souris blanche, dans presque un tiers (28,5%) des observations d'affections chroniques.

BIBLIOGRAFIE

1. Anderson L., Burris R. H., Cohen Ph. a. Elvehjen C. A., *Respiratory enzymes*, Minneapolis, Ed. Henry A. Lardy, 1955.
2. Cameron C. R., *Exploration of normal and pathological cell*, Brit. Med. J., 6 nov. 1954.
3. Florkin M., *Introduction à la Biochimie générale*, Paris, Masson, 1944.
4. Pavel I., Ceauși G. și Sdrobici D., *Actualități în nutriție și dietetică*, Viața medicală, 1954, t. II, nr. 2, p. 30.
5. Stetter H., *Enzymatische Analyse*, Berlin, 1951.
6. Sumner B. J. a. Somers I., *Chemistry and Methods of Enzymes*, New York, Ac. Press (N. C.), 1947.
7. Soru E., Kaplan-Banu I., Albrecht I., Sibiceanu G., *Acțiunea acizilor nucleici asupra respirației și activității dehidrogenazice a citorva organe la șobolani*, Bul. științ. Acad. R.P.R., Secțiunea de științe medicale, 1952, t. IV, nr. 1, p. 217.
8. Umbreit W. W., Burris R. H. a. Stauffer J. I., *Manometric Techniques and tissue Metabolism*, Minneapolis, Burgers Publ., 1955, p. 108.
9. Zamfirescu-Gheorghiu M., Kreindler F., Safirescu E. și Maximilian Șt., *Contribuții la studiul acizilor nucleici serici în cursul tratamentului cu vitamină B₁₂ în unele afecțiuni hepatice*, Probleme de terapie, 1957, t. VII, p. 87.
10. Zamfirescu-Gheorghiu M., Cosmulescu I., Kreindler F., Safirescu E., Maximilian Șt. și Herck E., *Contribuții la studiul experimental al activității succindehidrazei și citocromoxidazei hepatice*, Probleme de terapie, 1957, t. VIII, p. 13.

VALOAREA OXIMETRIEI CA METODĂ DE CONTROL PEROPERATOR*)

DE

G. LITARCZEK și B. FOTIADE

MATERIALE ȘI METODE

Pe seria noastră de cazuri am utilizat două tipuri de oximetre. Un oximetru de tip Millikan-Bergh care determină oximetria relativă, cifra de pornire fiind 96% HbO_2 pentru „normali”, și un oximetru universal Atlas care permite determinarea punctului zero și maxim, indicând deci valorile absolute ale oximetriei.

Studiul a fost făcut pe 187 de bolnavi cu afecțiuni toracice (cord-plămîn) sau abdominale, căutînd să se aprecieze momentele cele mai hipoxemiante în cursul intervențiilor, precum și modalitatea eliminării din tehnica anestezicologică sau chirurgicală, a elementelor care duc la hipoxie.

Prin citirile în infraroșu (Hb total) s-a putut căpăta o privire obiectivă asupra vasomotricității în cursul intervențiilor. O parte dintre bolnavii cercetați au fost supuși unor tehnici speciale de anestezie ca hipotensiune controlată, potențializare, hipotermie sau hibernare.

REZULTATE

În cursul anesteziilor pe bolnavi abdominali și toracici, am urmărit variațiile oximetriei în faza de inducție, de menținere și de trezire, cercetînd corelația dintre tehnica anestezică și variațiile concentrațiilor de HbO_2 . Valorile oximetriei sînt legate de variația factorului respirator, cît și a celui circulator. Deci, valorile oximetriei trebuie interpretate, ținîndu-se seama de factorii care au determinat variațiile respective, factori care de multe ori sînt complecși, atîngînd atît funcția respiratorie, cît și cea circulatorie.

*) Comunicare prezentată la Secția de științe medicale a Academiei R.P.R., în ședința din 1 martie 1957.

FAZA DE INDUCȚIE

La așezarea măștii și inhalatie de oxigen s-a constatat în mod regulat o creștere a oximetriei pînă la 98—100 %. La cardiicii cianotici sau la cei cu insuficiență respiratorie se obține o creștere față de cifra inițială cu 5—10 %, fără a se ajunge la cifrele maxime amintite.

După începerea administrării eterului, am observat scăderi ale oximetriei, mergînd chiar pînă la 80—85 %, în cazurile în care faza de agitație a fost marcată de tulburări ale ritmului respirator (accentuate uneori în mod voit prin creșterea bruscă a concentrației vaporilor de eter). În cazurile în care am realizat o inducție progresivă și lină și cînd premedicația a fost suficientă și aplicată la timp, nu s-au observat decît mici variații, cu scăderi pînă la 92—94 % și o revenire la valori de 98—100 %, după intrarea în faza de toleranță.

În inducția cu barbiturice sau barbiturice + curara, fără oxigenoterapie prealabilă, s-a observat scăderea oximetriei între 30 s și 2 min după administrarea barbituricului. Scăderea a fost cu atît mai bruscă cu cît injectarea barbituricului s-a făcut mai rapid și cu cît concentrația soluției de barbituric a fost mai mare (de exemplu : sol. 10 %). Scăderea oximetriei este paralelă cu depresiunea respirației provocată de barbituric. În afară de concentrație și viteza de injectare, o deosebită importanță are însăși preparatul utilizat.

Scăderea oximetriei după administrarea barbituricului poate fi datorită și hipotensiunii inițiale ce urmează injectiei și care poate fi bine combătută cu clorură de calciu (10), (14). Scăderile maxime, observate după injectarea barbituricului, au mers pînă la 75—80 %, în lipsa administrării oxigenului înaintea inducției.

Asocierea curarei, fie înainte, fie concomitent, fie în urma injectării barbituricului, în doză care să permită intubația traheală, a dus la scăderi apreciable (în patru cazuri chiar de 60 %) ale oximetriei.

În aceste condiții, intubația rapidă și respirația controlată cu oxigen pur ridică imediat cifra oximetriei la 90—98 %, în funcție de eficacitatea respirației controlate și în special de presiunea cu care este executată.

Pentru a evita aceste hipoxii — care, dacă sînt prelungite și se accentuează, pot, pe de o parte, să îngreuneze intubația, prin tendința la spasm glotic pe care o produc și, pe de altă parte, să aibă consecințe grave ca sincope respiratorii, cardiace etc. — este bine ca înainte de inducție să se mărească rezerva de oxigen intrapulmonar și deci presiunea parțială prin inhalatie de oxigen timp de 3—4 min, iar în cazul instalării apneei, să se efectueze cîteva mișcări respiratorii ample cu balonul aparatului de narcotiză, prin intermediul măștii etanș aplicate. Prin înlocuirea azotului intrapulmonar cu oxigen, se mărește rezerva de O_2 și se obține o perioadă de 1—2 min în care, cu toată absența mișcărilor respiratorii, oximetria nu are tendința la scădere datorită așa-numitei respirații prin difuziune și în care se poate executa în liniște intubația traheală.

În cazul inducțiilor cu ciclopropan-oxigen nu s-au observat variații ale oximetriei decît în două cazuri la copii, unde, prin utilizarea unei

concentrații excesive în raport cu sensibilitatea lor, s-a ajuns la depresiuni respiratorii, urmate de o scădere a oximetriei de la valoarea inițială de 83% (copil cianotic) la 68% HbO_2 . Cîteva mișcări respiratorii, cu un amestec mai bogat în oxigen sau cu oxigen curat, au restabilit situația.

Inducția cu N_2O determină o scădere apreciabilă (75–80% HbO_2) a oximetriei în perioada inițială de 30–40 s în care se administrează N_2O curat în circuit semideschis, pentru eliminarea azotului pulmonar și realizarea unei concentrații maxime. Cînd se trece la un amestec de 80% N_2O + 20% O_2 , oximetria crește pînă la 94–96%, în 2–4 min, valori care sînt depășite cînd se administrează un amestec de 50% N_2O + 50% O_2 .

Intubația nu a dat niciodată modificări ale oximetriei, cînd a fost executată sub anestezie suficientă (15) și oxigenoterapie în perioada de preinducție.

Scăderi impresionante ale oximetriei în perioada de preinducție s-au observat în cursul unor accidente grave, care nu aveau legătură directă cu inducția narcozei. Astfel, pe seria noastră, am avut un număr de 12 cazuri de edem pulmonar acut la bolnavi cu stenoză mitrală, edem care în patru cazuri a dus la oprire cardiacă. Într-un alt caz s-a produs oprirea cardiacă, prin reacție alergică, după perfuzarea de 10 ml dextran.

În aceste cazuri, am constatat, la oximetrul Millikan-Bergh, scăderi pînă sub 50% HbO_2 , în timp ce oximetrul Atlas a arătat cifre de 35–40%.

Cele 12 cazuri de edem pulmonar, cu sau fără oprire cardiacă, au fost tratate prin intubație de urgență sub anestezie cu barbituric-curara, aspirația secrețiilor, oxigenare prin respirație controlată și injectare de 30–50 mg bromură de hexametoniu (16) (fig. 1). În cazurile de oprire cardiacă, concomitent cu intubația, chirurgul a făcut toracotomia și masajul cordului. Aceste tratamente au dus în toate cazurile amintite la retrocedarea edemului pulmonar în 4–8 min, bolnavii fiind operați în aceeași sedință, avînd o oximetrie care varia între 80–90%. La bolnavul cu oprire cardiacă prin reacție alergică, s-a aplicat același tratament, excluzîndu-se administrarea de hexametoniu. Toți bolnavii amintiți au plecat conștienți din sala de operație.

În cazurile de oprire cardiacă, masajul cordului, după intubație traheală, și respirația controlată au ridicat oximetria la cifre care au variat între 50–70% HbO_2 . Totuși valorile normale nu au fost atinse decît după reluarea bătăilor cardiace spontane.

FAZA DE MENȚINERE A NARCOZEI

În această fază intervin o serie de factori de hipoventilație (mecanici și nervoși), precum și o serie de factori circulatori, pe care îi descriem în cele ce urmează.

Factori mecanici

Poziția pe masa de operație în cursul actului operator în vederea facilitării tehnicii chirurgicale influențează de multe ori defavorabil mecanica respiratorie (6). Astfel, poziția Trendelenburg, necesară în operațiile

120

Spit. COLȚEA Serv. Chirurgie
BUCUREȘTI

FIȘE DE ANESTEZIE

Numele *R.P. ♀* Vîrsta _____ Salonul _____

F. Obs. Nr. _____

Diagnostic *Stenoză mitrală*

Intrat _____

Operație *Comisurotomie mitrală* Durata *2h05min*

Eșit _____

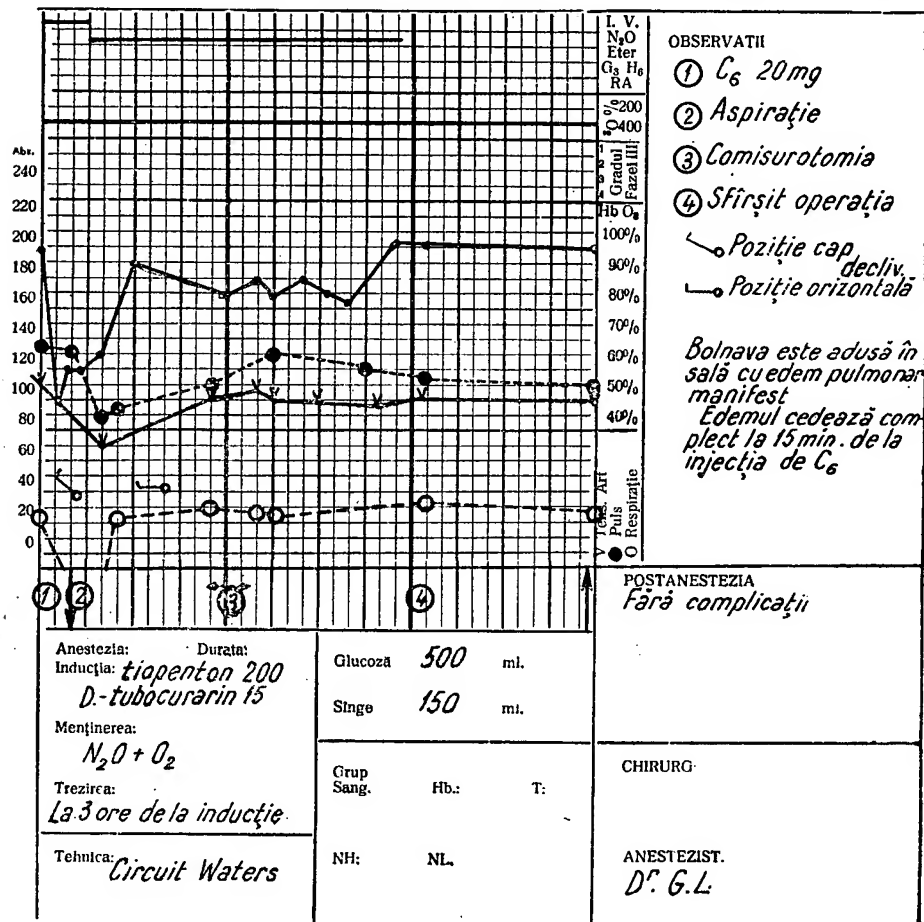
F. Aneșt Nr. *338*Premed.: *dolantin 100mg + atropin 1mg.*Data *8 / VI 1955*

Fig. 1. — Edem pulmonar în perioada de preinducție tratat cu hexametoniu, inducția narcozei, intubația traheală, aspirație și oxigenoterapie.

ginecologice, ca și îngrămădirea de comprese în cavitatea abdominală, duc prin limitarea ce o impun mișcărilor diafragmului, la scăderi ale oximetriei, care au mers în unul din cazurile noastre, până la 82% HbO_2 . De asemenea, poziția în decubit, inevitabilă în operațiile renale sau unele operații toracice, poate să ducă, prin compresia și deformarea hemitoracelui de partea decubitului și prin extensia hemitoracelui de partea opusă, la scăderi apreciable ale oximetriei, care sînt și mai mult accentuate de toracotomie. Împotriva hipoventilațiilor cu hipoxie, cauzate de poziția incomodă și nefiziologică pe masa de operație, se luptă printr-o asistare corectă a respirației sau, după unii autori, prin controlarea ei. Noi am obținut rezultate mulțumitoare, dar nu perfecte, prin respirație asistată, reușind să ridicăm oximetria, scăzută (80% HbO_2) din cauza poziției nefiziologice, până la 90—92% HbO_2 . În aceste cazuri a trebuit să menținem respirația asistată în tot cursul operației, oximetria necrescînd peste 92% decît o dată cu sfîrșitul operației și așezarea în poziție de decubit dorsal.

Un incident frecvent, care poate duce la hipoxie (80—85% HbO_2), este intrarea unei sonde traheale prin bronhia principală dreaptă și excluderea plămînului stîng. Incidentul se observă și fără oximetru, prin scăderea ampliațiilor respiratorii la balonul aparatului sau prin asimetria mișcărilor toracice. Se remediază ușor prin retragerea vîrfului sondei deasupra bifurcației.

Tipul de operație influențează în mare măsură ampliațiile respiratorii și prin aceasta oximetria. Laparatomii înalte sînt urmate mai des de scăderi ale oximetriei decît laparatomii joase, bineînțeles în poziția orizontală a mesei și fără pilier. Scăderile oximetriei sînt totuși relativ mici (88—92% HbO_2).

Toracotomiile, prin turburările profunde pe care le produc în mecanismul respirației, determină cele mai mari scăderi ale oximetriei. Imediat după toracotomie și pînă la colabarea completă a plămînului, se observă scăderi pînă în jurul cifrei de 70% HbO_2 , datorite creșterii admixtiunii venoase, prin diminuarea presiunii parțiale a oxigenului în plămînul neventilat. Oximetria crește apoi și se stabilizează în jurul cifrei de 80—90% HbO_2 în momentul în care plămînul este complet colabat și circulația sa a scăzut pînă $1/3$ — $1/4$ din normal (12), diminuînd astfel admixtiunea venoasă.

O altă modalitate de a ridica valoarea oximetriei spre cifre normale este ventilarea continuă a plămînului din plaga de toracotomie prin asistarea sau controlarea respirației.

În cazul reînsuflării unui plămîn colabat se observă, în primul rînd, o scădere a oximetriei cu 5—10% față de cifra precedentă însuflăției, fapt pe care îl considerăm ca fiind datorit comprimării capilarelor pulmonare (1) și diminuării debitului cardiac, precum și unei staze retrograde în sistemul venos periferic (4). Într-o a doua fază, în momentul relaxării balonului și scăderii presiunii intrapulmonare, se observă o creștere pînă aproape de normal (92—94% HbO_2) a oximetriei (fig. 2). Acest fapt este datorit creșterii debitului cardiac prin dispariția barajului din circulația pulmonară și a unei bune oxigenări a sîngelui în ambii plămîni. După

122

Spit. COLTEA Serv. Chirurgie
BUCUREȘTI

FIȘĂ DE ANESTEZIE

Nume: M.D. ♀ Vîrsta: 33 Saloanul: R.8 F. Obs. Nr. 11136/2404
 Diagnostic: Stenoză mitrală Intrat: 12.XII.955
 Operație: Comisurotomie Durata: 2^h05^{min} Eșit: _____
 Premed.: dolantin 100mg + evipan 450mg + atropin 0.75mg F. Anest. Nr. 418
 Data: 15.XII.1955

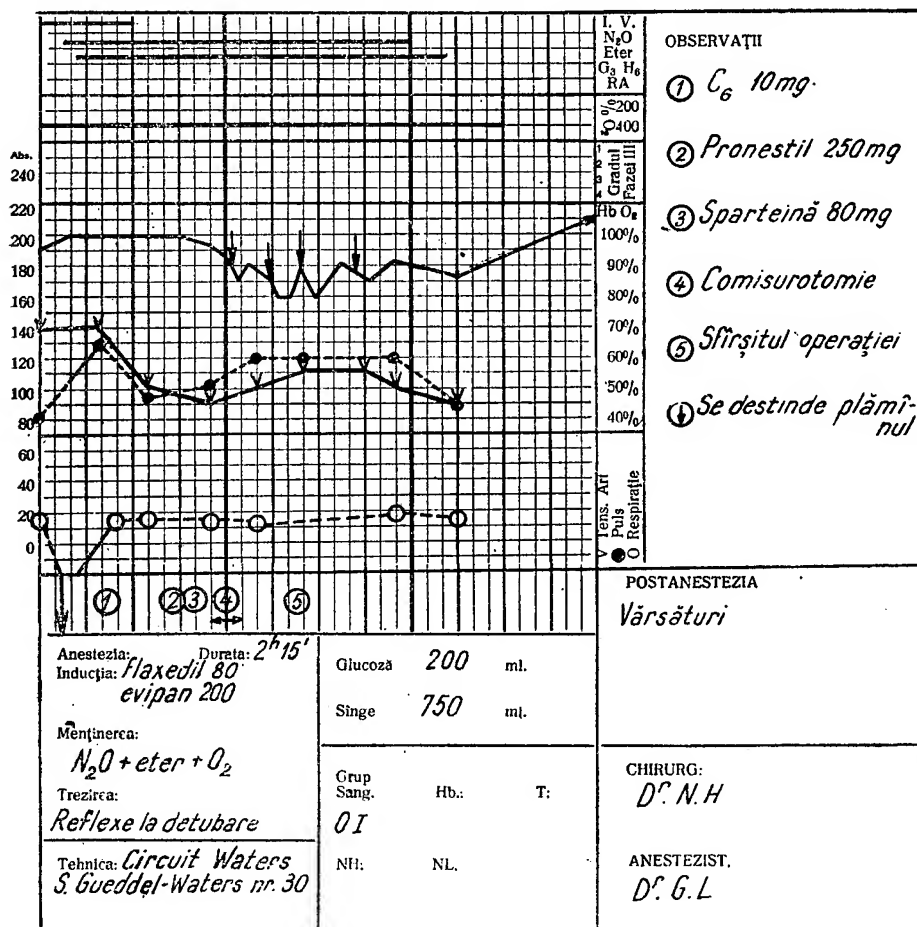


Fig. 2. — Fișă de anestezie cu curba oximetrică în cursul unei comisurotomii mitrale. Se observă scăderile oximetriei ce urmează manevrelor de destindere a plămînilor și creșterile curbei oximetrice, după relaxarea balonului.

5—10 min de la reînsuflare, oximetria scade din nou la 80—90% HbO_2 prin reolabarea plămînului. În sprijinul acestor fapte pledează și fenomenele observate pe bolnavi netoracotomizați și anume apariția unei hipotensiuni în cursul unor manevre de inspirație artificială prin hiperpresiune, spre deosebire de creșterea tensională care se observă la inspirația spontană (4). Această creștere tensională în inspirație se datorește unei mărimi a debitului cardiac prin aport venos crescut, consecință a hipopresiunii toracice în respirația spontană. Hipotensiunea din cursul respirației artificiale cu hiperpresiune este datorită blocării circulației pulmonare și venoase periferice.

La bolnavii cu insuficiență respiratorie (pulmonari sau cardiaci) sau la cardiicii cianotici, toracotomia determină scăderi mari ale oximetriei care sînt adesea foarte greu de combătut. Astfel, la unii bolnavi cu supurații masive pulmonare bilaterale s-au observat scăderi pînă la 60% HbO_2 , iar la cardiicii cianotici, pînă la 50% și chiar sub această cifră. Dacă la prima categorie (bolnavi cu insuficiență respiratorie și secretanți), aspirația secrețiilor, urmată de o respirație corect asistată poate să ducă la creșterea oximetriei, la cea de-a doua categorie (cardiacci cianotici), scăderea oximetriei provocată de toracotomie se reduce foarte greu. La cardiicii cianotici, creșterea rezistenței în mica circulație, produsă de toracotomie și de pneumotorax, determină creșterea șuntului dreapta-stînga și deci accentuarea cianozelor. Încercarea de a mări valoarea oximetriei prin respirație asistată, cu sau fără ventilarea plămînului colabă, este rareori încununată de succes și duce de cele mai multe ori la o scădere și mai accentuată a oximetriei prin mărirea șuntului, în urma creșterii rezistenței în mica circulație. Uneori, după relaxarea balonului, se observă o creștere a oximetriei, care nu atinge însă niciodată valoarea dinainte de toracotomie; precizăm că valoarea oximetriei, înainte de intervenția chirurgicală este crescută în raport cu cifra normală, din cauza inhalării de către bolnav a unui amestec bogat în oxigen. Toemai ineficacitatea respirației asistate de a reduce hipoxia la bolnavii cianotici, ne-a dus la concluzia că, la acești bolnavi, hipoxia care apare după toracotomie este mai mult de origine circulatorie decît respiratorie, consecințele acestor scăderi masive ale oximetriei, care pot să se accentueze în cursul clampării vaselor de anastomozat sau a manevrelor intracardiace, sînt de cele mai multe ori grave. Bolnavii, la care am constatat în cursul operației valori de 50% sau chiar de 40% HbO_2 , pe o perioadă de timp de 10—15 min, nu au putut fi recuperați postoperator, cu toată îmbunătățirea funcției respiratorii și circulatorii (fig. 3).

Scăderi marcate ale oximetriei (30% și mai puțin), am observat în unele cazuri de opriri cardiace la copii cianotici. Masajul cardiac nu este capabil să ridice cu mult oximetria și acești copii nu au putut fi recuperați. Rezolvarea problemei pusă de copii cianotici, ca și de bolnavii cu mare insuficiență respiratorie, am găsit-o în aplicarea tehnicilor de hipotermie sau hibernație.

În unele operații pe cord (cinci copii cianotici, o reintervenție de comisurotomie mitrală și un canal arterial gigant), am folosit hipotermia (între +27 și +32°) prin metode fizice (baie la +4° sau costum refrigerent),

124

Spit. COLȚEA Serv. Chirurgie
BUCUREȘTI

FIȘĂ DE ANESTEZIE

Numele G.F. ♀ Vîrsta 9 Salonul R2 F. Obs. Nr. 8396/1736
 Diagnostic Tetralogie Fallot Intrat 12. IX. 955
 Operație Potts Durata _____ Eșt _____
 F. Anest Nr. 409
 Premed.: dolantin 50 + fenegan 25mg + largactil 20mg i.m. Data 3 / XII 1955

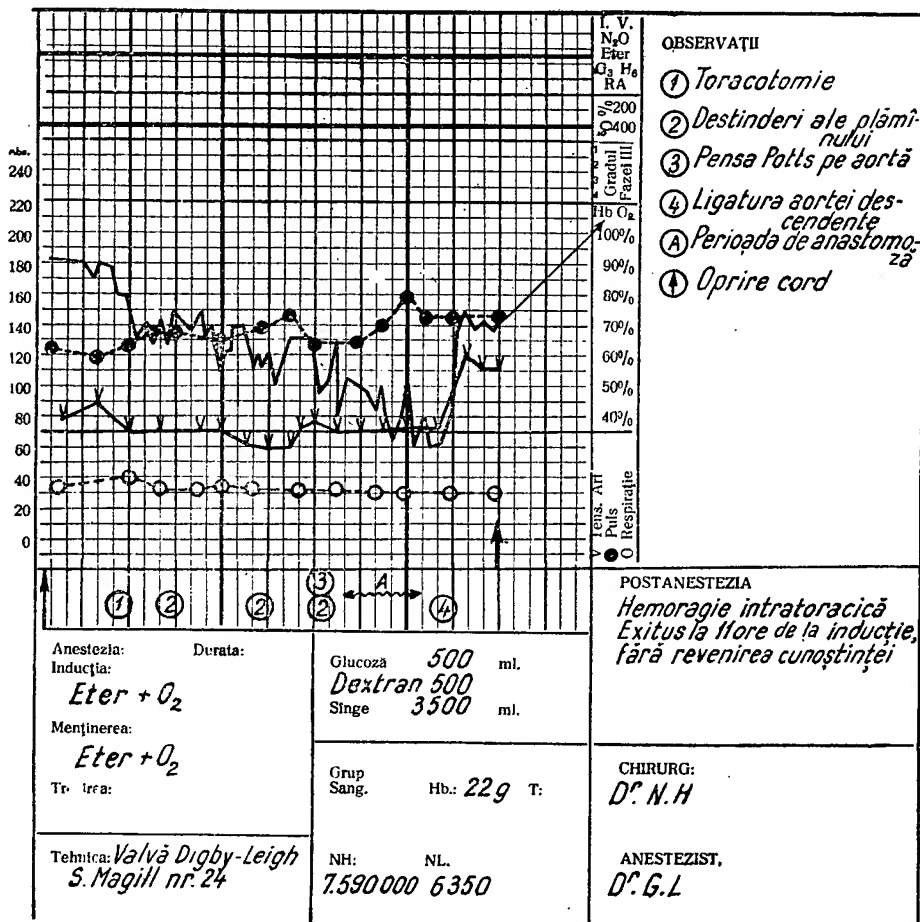


Fig. 3. — Fișă de anestezie a unui caz de tetralogie Fallot, care a prezentat scăderi importante ale oximetriei; sînt marcate (2) perioadele de distensie a pulmonului cu scăderile respective de oximetrie și creșterile ce urmează relaxării balonului. În (4) se observă creșterea oximetriei, provocată de o ligatură a aortei descendente. Acest fapt vine în sprijinul ipotezei circulatorii a hipoxiei la acești bolnavi. Creșterea rezistenței în marea circulație suntează sîngele în artera pulmonară.

125

Spit. COLȚEA Serv. Chirurgie
BUCUREȘTI

FIȘA DE ANESTEZIE

Numele *S. G. ♂* Vîrsta *15* SaloanulF. Obs. Nr. *9623/2005*Diagnostic *Tetralogie Fallot*

Intrat

Operație *Potts* Durata

Egit

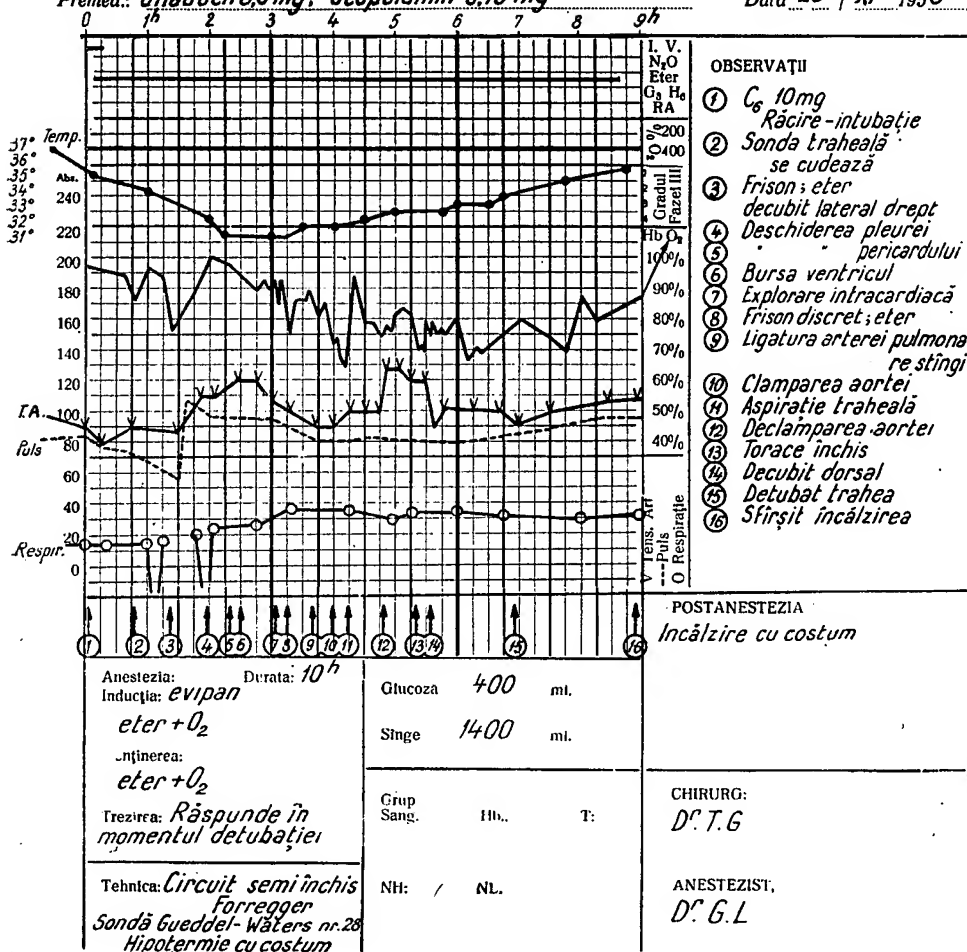
Premed.: *dilauden 0.8 mg, scopolamin 0.16 mg*F. Anest Nr. *611*Data *20 XI 1956*

Fig. 4. — Fișa unui caz de tetralogie Fallot operat sub hipotermie de 31°,5. Se observă că scăderile oximetrice sînt mult mai moderate.

sub anestezie cu eter + oxigen (fig. 4). Un pulmonar cronic, cu insuficiență respiratorie marcată, a fost hibernat la 31° sub dolantin + fenergan + diparcol + largactil + tiopenton + curara + oxigen.

În cazurile de operații la bolnavi cu malformații congenitale cianogene care au fost refrigerați, au lipsit variațiile mari ale oximetriei, obținându-se o stabilitate remarcabilă a cordului și trezirea pe masa de operație după reîncălzire în baie sau cu costumul.

Ne explicăm acest efect net al hipotermiei, prin consumul scăzut de oxigen al țesuturilor și deci o mai mare saturație în HbO_2 a singelui venos, care este șuntat direct în marea circulație (11).

În cazurile de operații la bolnavii cu plămân umed, am observat scăderi ale oximetriei mergând pînă la 65—70% HbO_2 datorite acumulării secrețiilor în arborele bronșic. Aspirația, prin intermediul unei sonde introdusă pe canulă traheală, a dus la o creștere constantă a oximetriei. Trebuie notat faptul, descris și de alți autori (2), (8), că manevra de aspirație este o manevră hipoxemiantă.

Utilizarea sistemelor de blocaj bronșic determină scăderea moderată a oximetriei, ale cărei valori variază între 80—85% încă din momentul obturației bronșice, și creșterea așa-numitei admixtiuni venoase (sînge neoxigenat din pulmonul obturat). După ligatura arterei pulmonare, valorile amintite se normalizează. Utilizarea sondei Carlens (18) evită în general astfel de scăderi ale oximetriei, cu toate că prin rezistența ei crescută poate duce la hipoventilație și deci la hipercapnie.

Factori nervoși (inhibiția centrului respirator).

— Profunzimea narcozei influențează oximetria în aceeași măsură în care influențează însăși respirația. În cazurile care necesită o narcoză profundă, respirația trebuie asistată continuu pentru a menține o concentrație peste 90% HbO_2 .

— Hipercapnia de durată (faza a II-a) care se dezvoltă în cursul hipoventilației cronice peroperatorii și care este mascată de un aspect normal al oximetriei, cauzată de concentrația mare de O_2 în aerul inspirat. Pe seria actuală nu am observat cazuri de acest tip.

Factori circulatori

Factorul cardiac. În cursul operațiilor prelungite, apare de multe ori o hipotonie cardiacă cu ușoară hipotensiune, însoțită de o încetinire a circulației periferice, cu scăderea oximetriei sub 90%. Întotdeauna după o injecție de 10—15 ml clorură de calciu, am obținut o tonificare a cordului și a vaselor periferice, cu o creștere constantă a oximetriei. Acest lucru este evident, în special în narcozele potențate, unde drogurile repolarizante determină scăderea tonusului miocardic, care crește sub acțiunea ionului Ca (13).

În cursul accidentelor cardiace survenite în timpul operațiilor de cord, la bolnavi necianotici, putem observa apariția hipoxiei imediat ce bătăile inimii devin mai puțin eficace din punct de vedere mecanic. În cazul opririlor cardiace se constată valori foarte scăzute ale oximetriei

(50% HbO_2 sau mai puțin), care crește ușor cu 20—30%, în urma unui masaj eficace. La una din bolnavele noastre, la care s-a masat cordul timp de 63 de minute, oximetria a variat tot timpul în jurul cifrei de 70—75% HbO_2 .

Când masajul cardiac nu reușește să mențină o oximetrie satisfăcătoare, rezultatul reanimării este iluzoriu, chiar în condițiile unei reluări a activității cardiace și respiratorii.

Factorul periferic. Hipoxiile de origine periferică se constată în general în stările de șoc sau de reacție postagresivă intensă. Ele sînt însoțite de vasoconstricție și de stază capilară, urmată de consumarea O_2 din oxihemoglobina stagnantă la nivelul respectiv. Apariția vasoconstricției, ca semn premonitor al reacției sau al șocului, poate fi constatată și pe oximetru, făcînd citiri pe filtrul infraroșu. Același fenomen l-am observat și în cazurile de hemoragii, datorită vasoconstricției, cît și lipsei de hemoglobină. În cazurile de narcoze potențate, vasoconstricția lipsește aproape complet și creșterea cifrei de infraroșu poate fi interpretată ca o scădere a cantității de hemoglobină circulantă (hemoragie). În aceste cazuri, putem să conducem perfuzia de sînge, nu numai după tensiune, ci și după această cifră.

Factorul sanguin. Hipoxiile datorite calității sîngelui circulant au devenit mai frecvente, o dată cu întrebuintarea masivă a perfuziilor cu sînge conservat. Hemoglobina din acest sînge își pierde din calitățile sale de fixare a oxigenului (19) (își modifică curba de disociere), în funcție de durata conservării. Acest fenomen poate explica și faptul că mulți dintre bolnavi care au suferit operații mari, hemoragice, au la sfîrșitul operației valori scăzute ale oximetriei (85—90%).

În cursul hemoragiilor, chiar insuficient compensate, nu se observă variații ale oximetriei decît atunci cînd apar fenomene de șoc, cu încetinirea circulației periferice.

Fenomenele de hipoxie apar în aceste cazuri în ciuda unei oximetrie normale, prin scăderea cantității absolute de oxigen în sînge și deci a presiunii sale parțiale.

FAZA DE TREZIRE

Hipoxiile din perioada de trezire pot fi determinate de mai mulți factori.

Depresiuni respiratorii datorite unui reflux lent al narcoticului, unei decurarizări incomplete sau unei hipercapnii de durată. Noi am observat în special incidente de cel de al doilea tip.

Anoxii prin difuziune (7) datorite scăderii presiunii parțiale a oxigenului alveolar în momentul în care se trece de la respirația în oxigen la cea în aer, la un bolnav care nu și-a eliminat încă narcoticul gazos (în special N_2O și C_3H_6) cu care a fost adormit.

Atelectazii reziduale prin aspirație de secreții, incident observat și de noi în două cazuri și tratat prin aspirație bronșică și oxigenoterapie.

Depresiuni circulatorii de origine cardiacă periferică sau sanguină, așa cum au fost descrise.

În general, în faza de trezire, variațiile oximetriei nu mai au amploarea celor din cursul intervenției, scăderile mici pot însă deveni grave prin prelungirea lor în timp, fapt care ne face să recomandăm urmărirea bolnavului în toată perioada postanestezică până la trezire și combaterea prin mijloace adecvate a oricărei tendințe de scădere a oximetriei.

CONCLUZII

Oximetria este o metodă foarte prețioasă în urmărirea peroperatorie a bolnavilor în operații mari. În cazul operațiilor abdominale medii, metoda precizează tehnica de anestezie cea mai puțin hipoxemiantă, tehnică ce poate intra ulterior în rutină, nemaifiind nevoie de control continuu peroperator. În cazul operațiilor toracice, pulmonare sau cardiace, urmărirea continuă peroperatorie este absolut indispensabilă pentru realizarea unei tehnici de anestezie cât mai puțin nocive.

Lipsa controlului oximetric în aceste intervenții chirurgicale poate avea urmări grave prin neobservarea la timp a unor tulburări în funcția circulatorie sau respiratorie, ce pot fi ușor combătute atunci când sînt observate precoce și care au urmări de multe ori ireversibile, dacă persistă timp mai îndelungat.

ЗНАЧЕНИЕ ОКСИМЕТРИИ КАК КОНТРОЛЬНОГО МЕТОДА ВО ВРЕМЯ ОПЕРАЦИИ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

На основании 187 оксиметрических наблюдений, проведенных на больных, подвергнутых хирургическому вмешательству на грудной и брюшной полостях, авторы установили соотношение между колебаниями концентрации оксигемоглобина в артериальной крови и анестезиологическими или хирургическими приемами.

Они описывают изменения оксиметрии в период насыщения, поддержания и выделения наркоза, пытаясь объяснить патофизиологию этих изменений; намечаются также необходимые меры для их устранения.

Среди исследованных больных находились такие, на которых производились крупные полостные вмешательства, а также различные операции торакальной хирургии, в частности сердечные (синюшные и несинюшные) и легочные больные.

Авторы описывают также изменения оксиметрии, наблюдаемые в течение проведения наркоза по специальным методам, какими являются управляемая гипотония, потенцированная анестезия, гипотермия или гипербация.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Отек легких в период преиндукции, леченный гексаметонием, индукцией наркоза, трахеальной интубацией, аспирацией и введением кислорода.

Рис. 2. — Карточка наркоза, на которой отмечена кривая оксиметрии в случае митральной комиссуротомии. Снижение оксиметрии вследствие растяжения легких и рост оксиметрической кривой после ослабления дыхательного мешка.

Рис. 3. — Карточка наркоза в случае тетрады Фалло. Значительные снижения данных оксиметрии; отмечены (2) периоды растяжения легких с соответствующими снижениями данных оксиметрии и подъемы после ослабления дыхательного мешка. В (4) подъем данных оксиметрии, вызванный перевязкой нисходящей аорты. Этот факт подтверждает циркуляторную теорию гипоксии, отмечаемой у этих больных. Повышение сопротивления в большом кругу кровообращения шунтирует кровь в легочную артерию.

Рис. 4. — Карточка наркоза в случае тетрады Фалло. Операция в условиях гипотермии в 31°5. Умеренные снижения данных оксиметрии.

LA VALEUR DE L'OXYMÉTRIE — MÉTHODE DE CONTRÔLE PEROPÉRATOIRE

RÉSUMÉ

Sur un nombre de 187 observations oxymétriques de malades à affections chirurgicales du thorax et de l'abdomen, les auteurs ont établi la corrélation entre les variations de la concentration d'oxyhémoglobine dans le sang artériel et les manœuvres anesthésiques ou chirurgicales.

Ils décrivent les variations de l'oxymétrie pendant les phases d'induction, de maintien et de réveil de la narcose et tentent d'expliquer la physiopathologie de ces variations, ainsi que les mesures à prendre pour y remédier.

Parmi les malades observés, on compte des sujets de grande chirurgie abdominale, ainsi que divers cas de chirurgie du thorax, en particulier, malades cardiaques (cyanotiques ou non) ou pulmonaires.

Les variations oxymétriques enregistrées au cours de certaines techniques spéciales d'anesthésie, telles l'hypotension contrôlée, la potentialisation, l'hypothermie ou l'hibernation, sont également décrites.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Œdème pulmonaire pendant la période de préinduction, traité à l'héxaméthonium, induction de la narcose, intubation trachéale, aspiration et oxygénothérapie.

Fig. 2. — Fiche d'anesthésie avec courbe oxymétrique d'une commissurotomie mitrale. Baisses de l'oxymétrie par suite des manœuvres de distension du poumon et hausses de la courbe oxymétrique après la relaxation du ballon.

Fig. 3. — Fiche d'anesthésie d'une observation de tétralogie de Fallot qui a présenté des baisses importantes de l'oxymétrie. En (2), les périodes de distension du poumon, avec les baisses respectives de l'oxymétrie et les augmentations qui suivent la relaxation du ballon. En (4), on remarque une hausse de l'oxymétrie provoquée par la ligature de l'aorte descendante. Ce fait vient à l'appui de l'hypothèse circulatoire de l'hypoxie chez ces malades. L'augmentation de la résistance dans la grande circulation « shunte » le sang dans l'artère pulmonaire.

Fig. 4. — Fiche d'une observation de tétralogie de Fallot opérée sous une hypothermie de 31°5. Les baisses de l'oxymétrie sont beaucoup plus modérées.

BIBLIOGRAFIE

1. Bayer O., *Der Herzkatheterismus*, Stuttgart, Thieme, 1954.
2. Brigand H., Lefebvre Ch., Herrera A. et Lequesne-DelaFontaine J., *Le risque anesthésique en chirurgie thoracique*, Presse méd., 1954, nr. 44, p. 933.
3. Bouchet N. du, Halpern B., Vaysse J. et Latscha B., *De la protection cérébrale par l'hexaméthonium au cours d'un arrêt circulatoire prolongé*, Anesthésie et Analgésie, 1955, t. XII, nr. 2, p. 213.
4. Bücherl E., *Die Bedeutung intrabronchialen bzw. des intraalveolaren Druckes für die Homodynamik*, Der Anaesthetist, 1957, nr. 4, p. 224.
5. Diji W. Van, Eck C. a. Ritsema R. Van, *Oximetry in clinical practice*, Acta an. Belgica, 1954, nr. 2, p. 78.
6. Duwaerts S., *La position en chirurgie thoracique*, Acta an. Belgica, 1955, nr. 1, p. 26.
7. Fink B. R., *The diffusion Anoxia.*, Anesthesiology, 1955, vol. 16, nr. 4, p. 511.
8. Frey R., Mayhofer O. u. Hugin W., *Lehrbuch des Anesthesiologie*, Berlin, Göttingen, Heidelberg, Springer, 1955.
9. Hanquet M., *Respiration assistée ou contrôlée*, Acta an. Belgica, 1953, nr. 1, p. 11.
10. Keszler H., Racenberg E., Honsova H., Brezinova M., *Prenece a terapie proklesn tlacu krevniho po i. o barbituratek*, Casopis Lekarn ceskych, 1956, nr. 20, p. 540.
11. Kilian H. u. Donhardt A., *Wiederbelebung*, Stuttgart, Thieme, 1955.
12. Knipping H. W., Bolt W., Valentin H. u. Vemath H., *Untersuchung und Beurteilung des Herzkranken*, Stuttgart, Feid Enke, 1955.
13. Kohler H. u. Kitzerow G., *Der heutige Stand der Herzchirurgie*, Halle, Berlin, 1951.
14. Laborit H., Faver R., Guttard R., Laborit G. et Bouchard F., *Sur le rôle biologique et thérapeutique des sels de calcium en anesthésiologie, en hibernothérapie et en thérapeutique chirurgicale*, Anesthésie et Analgésie, 1955, t. XII, nr. 3, p. 593.
15. Litarczek G., *Considerațiuni pe 111 narcoze cu intubație endotraheală*, Chirurgia, 1954, nr. 1, p. 3.
16. — *Un caz de edem pulmonar în inducție tratat prin hipotensiune controlată cu hexametoniu*, Chirurgia, 1954, nr. 3, p. 147.
17. Litarczek G. și Halevy S., *Narcoza cu blocaj farmacodinamic al S.N.V.*, Probleme de terapeutică, 1956, vol. IV, p. 207.
18. Monod O., *Anesthésie en chirurgie thoracique*, Paris, Masson, 1955.
19. Valtis D. Y. a. Kennedy A. C., *Defective gas transport fonction of stored blood cells*, Lancet, 1954, nr. 3.

ASPECTUL CLINIC AL LEPTOSPIROZELOR DIN REGIUNEA BUCUREȘTI

NOTA III

DE

M. BALȘ, FL. ȘERBĂNESCU, P. STERESCU, N. TOFAN, F. CĂRUNTU,
A. ROMAN și M. ȚIȚICA

Leptospiroza *pomona* 396 este cea mai frecvent semnalată în țară, totalizând circa 64 % din cazuri (în regiunea Timișoara însă, această leptospiroză este mult mai rară, reprezentând abia 13 % din cazuri). Simptomatologia este aceea a unei leptospiroze benigne cu o durată medie de circa 7—8 zile, îmbrăcînd rar forma icterigenă (7—10 %) și deseori forma meningiană (40—60 %). Nu s-a semnalat nici un caz mortal. Același aspect clinic se întâlnește, aproape neschimbat, în toate regiunile țării.

Leptospiroza *pomona* Praga ocupă al doilea loc ca frecvență, fiind semnalată în circa 16 % din cazuri. Din punct de vedere clinic, are aspectul unei leptospiroze benigne, foarte asemănătoare cu cea produsă de *L. pomona* 396. Forma meningiană pare să fie ceva mai rară. Forma icterică este, ca și în cazul leptospirozei *pomona* 396, foarte rară (7—10 %). Remarcăm frecvența complicațiilor pulmonare, care au fost semnalate în leptospiroza *pomona* Praga în 13—45 % (Balș și colaboratori 13 %; Udrioiu și colaboratori 45 %) din cazuri, în timp ce în formele cu *L. pomona* 396 aceste complicații lipsesc.

Precizăm, de asemenea, că în regiunea Timișoara, leptospiroza *pomona* Praga constituie 83 % din cazurile de leptospiroză. Este posibil să fie vorba de o tulpină cu patogenitate diferită, căci în regiunea Timișoara această infecție produce forme icterice într-o mare proporție (45 %), deosebindu-se astfel de tabloul clinic întâlnit în leptospiroza *pomona* Praga din restul țării.

Leptospiroza *canicola* ocupă al treilea loc ca frecvență, reprezentînd circa 5 % din cazurile din întreaga țară și circa 3 % din cazurile din regiunea Timișoara. Din datele pe care le posedăm, rezultă că această leptospiroză produce îmbolnăviri mai prelungite, îmbracă ceva mai des forma icterică și pare să fi dat cea mai mare letalitate (2 decese din 35 de cazuri).

Leptospiroza *ictero-haemorrhagiae* a fost semnalată în circa 4 % din totalul cazurilor înregistrate în țară și în circa 3 % din cazurile din regiunea

Timișoara. O mențiune specială trebuie făcută pentru cazurile din raionul Caracal, unde 10 din 15 cazuri par să fi fost cu *L. ictero-haemorrhagiae*.

Boala evoluează de obicei sub o formă mai severă și mai prelungită. Atingerea hepato-renală este mai frecventă ca în celelalte leptospiroze, fără însă a depăși 15—50 % din cazuri. Din cele 43 de cazuri semnalate, s-a înregistrat un singur caz mortal. Leptospiroza *ictero-haemorrhagiae* pare să evolueze la noi în țară de multe ori sub o formă benignă și să nu producă o mortalitate atât de mare ca aceea semnalată în majoritatea tratatelor clasice.

În fine, leptospirozele *gripo-typhosae*, *bovis* și *Sejroe* sînt mai rare și îmbracă obișnuit forma benignă.

Evoluție și prognostic. Leptospirozele observate în țară au evoluat aproape întotdeauna în mod benign. Durata medie a bolii a fost de 7—8 zile. Formele prelungite (de obicei cu *L. canicola*) sînt rare. Sechele hepatice, renale sau oculare, deși sînt posibile, nu au fost sistematic urmărite în literatura cercetată.

Letalitatea este foarte mică: nulă pentru leptospirozele benigne (*L. pomona* Praga, *L. pomona* 396, *L. gripo-typhosae*, *bovis*, *Sejroe*) și relativ mică și pentru leptospirozele „maligne”. Din datele publicate în țară, pare să rezulte o gravitate mai mare a leptospirozei *canicola* (2 decese din 35 cazuri) decît a leptospirozei *ictero-haemorrhagiae* (un decedat din 45 cazuri). Este drept că cifrele sînt prea mici pentru a se putea trage o concluzie valabilă.

Diagnostic. Datele epidemiologice sînt de cea mai mare importanță și ele ne pot orienta în stabilirea diagnosticului. Lipsa datelor epidemiologice, însă, nu trebuie să ne facă să înlăturăm diagnosticul eventual de leptospiroză.

Din punct de vedere clinic, diagnosticul se bazează pe debutul brusc, cu frison, febră, cefalee, mialgii și de cele mai multe ori semne meningiene. Bolnavii prezintă, de obicei, leucocitoză cu polinucleoză și creșterea marcată a vitezei de sedimentare a hematiilor. Dacă se mai adaugă semne de atingere hepatică, renală și, eventual, de diateză hemoragică, diagnosticul clinic poate fi considerat aproape sigur.

Diagnosticul de laborator se bazează în special pe serologie, care însă nu furnizează decît un răspuns relativ tardiv, a 2-a sau a 3-a săptămîină de boală și de multe ori, chiar după ce bolnavul a părăsit spitalul, vindecat.

Serologia leptospirozelor, data de apariție a aglutininelor și evoluția titrului, au fost studiate în amănunt de către laboratorul de leptospiroză al Institutului „Dr. I. Cantacuzino” (acad. C o m b i e s c u, N. Ș t u r d z a și colaboratori). Deoarece rezultatele au făcut subiectul unui număr de comunicări, ne vom mulțumi să amintim cîteva reguli generale care trebuie avute în vedere în interpretarea rezultatelor. Recoltarea sîngelui, pentru reacții serologice, trebuie făcută cît mai curînd de la începutul bolii și repetată cel puțin încă de 1—2 ori după a 10-a pînă la a 15-a zi de boală. Numai în felul acesta ne putem da seama de dinamica reacțiilor. Neglijarea recoltării timpurii a serului poate să ne pricinuiască dificultăți de diagnostic

la persoanele care, prin profesia lor, au fost expuse la contacte anterioare repetate cu izvoare de infecție (exemplu : porcarii).

Creșterea titrului de aglutinine se prelungește mult timp în convalescență ; totuși, în unele cazuri, s-a notat o scădere a titrului încă de la sfârșitul primei luni de la debutul bolii.

Se observă de multe ori, către a doua — a treia săptămână de boală, aglutinine la titru egal pentru mai multe feluri de leptospire. De cele mai multe ori, la repetarea analizelor, titrul crește sensibil mai mult pentru leptospira în cauză.

Lucrările întreprinse în laboratorul de leptospire al Institutului „Dr. I. Cantacuzino” vor stabili mai precis fidelitatea și specificitatea reacțiilor de aglutinare.

În 27 de cazuri de leptospiroze, internate precoce și încă netratate cu antibiotice, s-a încercat stabilirea diagnosticului etiologic direct prin căutarea leptospirelor în sînge și urină. Rezultatele nu au fost satisfăcătoare. Cercetarea este laborioasă și cere mult timp. În cazurile noastre, folosind tehnica recomandată de laboratorul de leptospiroze al Institutului „Dr. I. Cantacuzino” și utilizînd o centrifugă obișnuită (2500 ture/minut), nu s-a putut vedea, la ultramicroscop, leptospire în plasma citratată. În urină s-au găsit, numai de două ori, rare leptospire cu morfologia și mobilitatea lor caracteristică. Este probabil că dacă s-ar fi utilizat o centrifugare diferențială la 3 000 și 15 000 ture/minut, s-ar fi obținut rezultate mai bune și preparate lipsite de artefactele care pot simula leptospirele.

Cultivarea leptospirelor și inocularea materialului patologic la cobai nu au fost încercate în mod sistematic. S-au izolat, din materialele trimise la Institutul „Dr. I. Cantacuzino”, trei tulpini de leptospiră (*L. pomona*).

Se impune ameliorarea tehnicilor de laborator pentru obținerea unor rezultate mai bune.

Tratamentul. Tratamentul leptospirozelor a fost totdeauna simptomatic, la care s-au adăugat, în aproximativ jumătate din cazuri, antibiotice : penicilină în 64 de cazuri, aureomicină în 7 cazuri, cloromicetină în 4 cazuri, penicilină și streptomycină în 8 cazuri, streptomycină și aureomicină în 4 cazuri ; penicilină, streptomycină și tetraciclina într-un caz ; penicilină, streptomycină și aureomicină într-un caz.

Dozele zilnice de penicilină au variat între 300 000 și 1 000 000 U., cu o doză zilnică medie de 600 000 U. Durata tratamentului a variat între 2—3 zile și 12 zile, cu o medie de 5 zile. Tratamentul a fost instituit de cele mai multe ori între a 5-a și a 10-a zi de boală, uneori însă abia în a 14-a pînă la a 16-a zi.

Studiul amănunțit al tratamentului nu intră în subiectul prezentei lucrări. Semnalăm totuși importanța utilizării dozelor mari de antibiotice și instituirea cît mai precoce a tratamentului, care numai astfel ar putea scurta, eventual, boala.

Influența tratamentului cu penicilină asupra evoluției leptospirozelor nu a putut fi apreciată cu precizie, neexistînd date comparative. Din puținele date ce le avem la dispoziție (București : 80 de cazuri tratate fără antibiotice, comparate cu 88 de cazuri tratate cu antibiotice) pare să rezulte

slaba activitate a penicilinei, căci durata medie de zile de febră a bolnavilor tratați cu penicilină este în mod paradoxal puțin mai mare decât aceea a bolnavilor netratați. Este drept că, în general, tratamentul cu penicilină a fost aplicat în cazurile mai severe. Trebuie să semnalăm însă că unul din cazurile cele mai prelungite de boală (40 de zile) a fost tratat cu 3 600 000 U penicilină și 12 g aureomicină. Alt caz (43 de zile) a fost tratat (Timișoara) zilnic cu 600 000 U penicilină din a doua zi de boală, iar după a 16-a zi s-a adăugat și aureomicina 1,5 g zilnic, timp de 7 zile.

În sfârșit, un tratament intens și prelungit cu penicilină și aureomicină (Constanța), nu a împiedicat evoluția letală a unui caz infectat cu *L. canicola*. Este posibil ca dozele de penicilină utilizate de obicei (400—600 000 U/24 ore) să fie prea mici.

Având în vedere benignitatea obișnuită a leptospirozelor întâlnite de noi, credem că, în multe cazuri, ne putem dispensa de tratamentul cu antibiotice.

CONCLUZII

L. pomona 396 este cea mai frecvent semnalată în țară; produce o boală benignă, care îmbracă în 40—60% forma meningiană. Nu s-a semnalat nici un caz mortal.

L. pomona Praga produce o boală benignă care uneori este însoțită de complicații pulmonare. A fost întâlnită în regiunea Timișoara în 83% din cazuri, producând forme icterice într-o mare proporție (45%).

L. canicola ocupă locul al treilea ca frecvență; produce o boală mai prelungită, care îmbracă o formă icterică. Se întâlnesc cazuri mortale.

L. ictero-haemorrhagiae ocupă locul al patrulea ca frecvență; produce o boală mai severă și mai prelungită, deseori cu atingeri hepato-renale (15—50%). Poate să evolueze și benign. În general, leptospirozele observate la noi în țară au evoluat benign, producând o letalitate scăzută.

Având în vedere benignitatea leptospirozelor întâlnite de noi, considerăm că în multe cazuri, se poate renunța la tratamentul cu antibiotice.

КЛИНИЧЕСКАЯ КАРТИНА ЛЕПТОСПИРОЗОВ В БУХАРЕСТСКОЙ ОБЛАСТИ

СООБЩЕНИЕ III

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В настоящей работе авторы задались целью выделить с клинической точки зрения характерные картины, представляемые различными лептоспирозами.

L. pomona 396 наиболее часто встречается в стране, вызывая доброкачественные заболевания, принимающие в 40—60% случаев менингеальную форму. Ни одного смертного случая не отмечено.

L. pomona Praga стоит по частоте заболеваний на втором месте, вызывая доброкачественное заболевание, сопровождающееся иногда легочными осложнениями. В Тимишоарской области оно отмечалось в 83% случаев, часто принимая желтушные формы (45%).

L. canicola занимает по частоте заболеваний третье место, вызывая сравнительно длительное заболевание, принимающее желтушную форму. Бывают смертельные случаи.

L. ictero-haemorrhagiae занимает по частоте заболеваний четвертое место, вызывая довольно тяжелое и продолжительное заболевание, нередко поражающее печень и почки (15—50%). В РНР может протекать доброкачественно.

Вообще лептоспирозы, наблюдавшиеся в РНР, протекали доброкачественно, вызывая незначительную смертность.

Авторы подчеркивают необходимость серологического подтверждения клинического диагноза и указывают, что лечение антибиотиками не показано вследствие доброкачественности течения этой болезни в РНР и неэффективности пенициллина и ауреомицина при ней.

L'ASPECT CLINIQUE DES LEPTOSPIROSES DE LA RÉGION DE BUCAREST

NOTE III

RÉSUMÉ

Les auteurs tâchent de définir au point de vue clinique l'aspect caractéristique de chaque leptospirose.

L. pomona 396 est le plus fréquemment signalée sur le territoire roumain, elle provoque une maladie bénigne qui, dans 40 à 60% des cas, revêt une forme méningée. Nul cas mortel n'a été signalé.

L. pomona Prague engendre une maladie bénigne, accompagnée parfois de complications pulmonaires. Dans la région de Timișoara, elle a été décelée dans 83% des cas, provoquant des formes ictériques en forte proportion (45%).

L. canicola occupe la troisième place, provoquant fréquemment une maladie plus prolongée, qui revêt une forme ictérique. Il y a des cas mortels.

L. ictero-haemorrhagiae occupe la 4^e place au point de vue fréquence ; elle engendre une maladie plus sévère et plus prolongée, entraînant souvent des lésions hépato-rénales (15 à 50%). Dans la R.P. Roumaine elle peut également avoir une évolution bénigne.

Les leptospiroses enregistrées dans ce pays, ont eu, en général une évolution bénigne et une mortalité réduite.

Les auteurs insistent sur la nécessité de corroborer le diagnostic clinique par le diagnostic sérologique. Ils soulignent le fait qu'on a renoncé aux traitements aux antibiotiques, compte tenu de la bénignité des cas constatés dans ce pays et des succès enregistrés dans les traitements à la pénicilline et à l'aureomycine.

BIBLIOGRAFIE

1. Balș M., Șerbănescu Florica, Tofan N., Căruntu F., Sterescu P., Tițeica M. și Roman A., *Aspectul clinic al leptospirozelor din regiunea București*, în *Sesiunea științifică I.P.S.M.F.*, februarie 1956, București, 1956, p. 72.
2. Combiescu D., Popovici I., Stamatescu S., Botez V., Sturdza N., Surdan C. și Wegener M., *Cercetări serologice la cîinii din București pentru stabilirea incidenței infecției cu leptospire*, Comunicările Acad. R.P.R., 1951, t. I, nr. 8, p. 861.
3. Combiescu D., Voiculescu M., Botez V., Zilișteanu C. și Roșca M., *Leptospiroza, formă meningeă, produsă de L. pomona*, Comunicările Acad. R.P.R., 1951, t. I, nr. 7, p. 728.
4. Combiescu D., Sturdza N., Botez V., Borcilă A. și Munțiu N., *Studiul leptospirozelor în R.P.R., I. Noi cercetări serologice la cîinii din București pentru stabilirea incidenței infecției cu leptospire*, Studii și cercet. de inframicrobiol., microbiol. și parazitol., 1952, t. III, nr. 1—2, p. 119.
5. Combiescu D., Sturdza N., Țupa-Russ A., Panaitescu G., Sefer M., Voiculescu M., Zamfirescu I. și Negreanu V., *Cercetări asupra leptospirozelor întâlnite în R.P.R. VI. Șobolani albi, rezervor de Leptospira icterohaemorrhagiae, agentul patogen al bolii lui Weil-Vasiliev*, Studii și cercet. de inframicrobiol., 1953, t. IV, nr. 3—4, p. 459.
6. Constantinescu N., Zavata I., Stoenescu A. și Leibovici B., *Leptospiroza umană de origine porcină*, în *Sesiunea științifică a Institutului „Dr. I. Cantacuzino”*, București, 1955, p. 165.
7. Goldstein I., Dulce M., Sassu I. și Munteanu A., *Leptospirozele*, Revista științelor medicale, seria II, 1949, p. 233.
8. Neumann M., Zamfirescu I., Roșca M., Căruntu Fl., Țiucra A., Benedict I. și Negreanu V., *Considerații clinice asupra leptospirozelor*, Revista științelor medicale, 1953, nr. 4, p. 49.
9. Vlad I. și Paraschivescu I., *Observații clinice și epidemiologice asupra cazurilor de leptospiroză din raionul Sighet*, în *Sesiunea științifică a Institutului „Dr. I. Cantacuzino”*, București, 1955, p. 183.
10. Vulcan C. și Cipariu O., *Considerații clinice și epidemiologice asupra cazurilor de leptospiroză din raionul Carei*, în *Sesiunea științifică a Institutului „Dr. I. Cantacuzino”*, București, p. 185.
11. * * * *Leptospirozele. Studii și cercetări făcute în R.P.R.*, în *Lucrările congresului național de științe medicale, mai 1957*, Ed. Acad. R.P.R., 1957, p. 17.

Din

PROBLEME DE TERAPEUTICA

au apărut :

vol. I, 1954 (14,50 lei) ;
vol. II, 1955 (11,60 lei) ;
[anul III,] 1956, 2 n-re [= vol. III și IV] (a 8 lei) ;
[anul IV,] 1957, 4 n-re [= vol. V la VIII] (a 5 lei) ;
[anul V,] 1958, primul n-r [= vol. IX] (a 6 lei).

Numerele se pot comanda, direct sau prin poștă, prin
LIBRĂRIA ACADEMIEI R.P.R.
București, Calea Victoriei nr. 27.

Numerele curente se găsesc de vânzare la orice librărie
științifică din țară.

Abonamentele se fac la oficiile poștale, prin factorii
poștali și difuzorii voluntari din întreprinderi și instituții

Pentru străinătate, cererile de numere izolate sau de
abonamente se fac prin întreprinderea de stat pentru comerț
exterior „Cartimex” I.S.C.E., str. Aristide Briand nr. 14, sau
Căsuța poștală 134—135, București.

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

REVUE DE PHYSIQUE

TOME III
1 9 5 8
N° 1

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

REVUE
DE
PHYSIQUE

TOME III

1958

N° 1

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

COMITÉ DE RÉDACTION

S. TIJEICA, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine — *rédacteur en chef*; H. HULUBEI, E. BADAREU, membres de l'Académie de la République Populaire Roumaine; V. NOVACU, membre correspondant de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

R E V U E D E P H Y S I Q U E
Ж У Р Н А Л Ф И З И К И
J O U R N A L O F P H Y S I C S
Z E I T S C H R I F T F Ü R P H Y S I K

Tome III, N° 1	SOMMAIRE СОДЕРЖАНИЕ CONTENTS I N H A L T	1958
A. MUNTEANU et AL. CIŞMAN, Force électromotrice de polarisation des couches diamagnétiques très minces		Page 5
A. MAIOR, Gravitation und Wärmeentwicklung		17
F. CIOŔĂSCU, Energy distribution of electrons in a very high-frequency discharge in hydrogen		21
D. BALLY et C. MARIŞ, La dissociation de certains alliages Cu-Ni-Fe (Etude à l'aide des rayons X)		33
В. МЕРЧА, Ж. МЕРЧА и И. УРСУ, Вискозиметр с вращающимся диском		45
ION URSU, Paramagnetische Effekte bei der zähen Strömung von Sauerstoff-Gasgemischen im magnetischen Feld und ihre Anwendung bei der Untersuchung von Gasen		51
A. КОРЧОВЕЙ, Параллельная восприимчивость антиферромагнитного кристалла с двумя магнитными подрешетками при низких температурах		57
MIRCEA ONCESCU, The thermic coefficient of resistivity of tin in thin layers		71
В. ТОМА, Электронная счетная машина Института физики Академии РНР — CIFA-1		77
COMPTES RENDUS		81

R É D A C T I O N : B U C A R E S T , 1 2 5 , C A L E A V I C T O R I E I

FORCE ÉLECTROMOTRICE DE POLARISATION DES COUCHES DIAMAGNÉTIQUES TRÈS MINCES

PAR

AURICA MUNTEANU et ALEXANDRU CIȘMAN

Au cours d'un travail antérieur [1], nous avons étudié la force électromotrice de polarisation des couches ferromagnétiques très minces. En examinant sa variation pendant la durée des dépôts électrolytiques, nous avons constaté, pour différents métaux ferromagnétiques, l'existence de phénomènes de stratification (fig. 1).

L'épaisseur qui en résulte pour les couches stables possède les valeurs suivantes :

pour le nickel : environ un multiple de $0,04 \mu$
pour le fer : environ un multiple de $0,035 \mu$
pour le cobalt : environ un multiple de $0,03 \mu$

Dans le cas du nickel, T. Vescan [2], [3], en se basant sur des considérations théoriques, a calculé ultérieurement l'épaisseur de la couche stable qui devrait comprendre, approximativement, 405—415 couches d'atomes ; ceci concorde avec nos résultats expérimentaux [4].

Cette fois-ci nous nous sommes proposé de rechercher si la formation de ces couches a lieu exclusivement avec les métaux ferromagnétiques, ou si elles apparaissent aussi dans le cas des métaux diamagnétiques.

Dans ce but, nous avons étudié, par des déterminations continues, la variation de la force électromotrice de polarisation pendant la durée des dépôts électrolytiques, dans les cas du cuivre et de l'argent.

Outre les dépôts obtenus par électrolyse, nous avons également étudié les dépôts fournis par l'immersion dans des solutions dont l'ion métallique peut être remplacé par l'ion du métal servant de support.

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

Au cours de nos recherches, nous avons utilisé la méthode classique d'opposition par comparaison avec un élément normal Weston, en

6

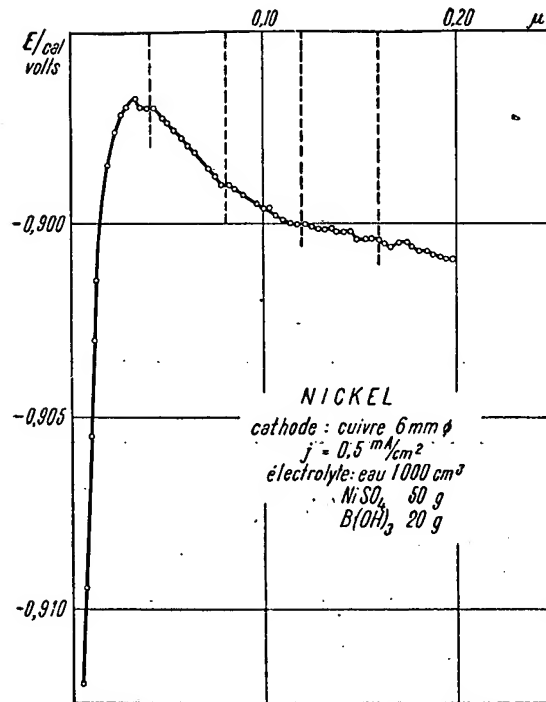


Fig. 1

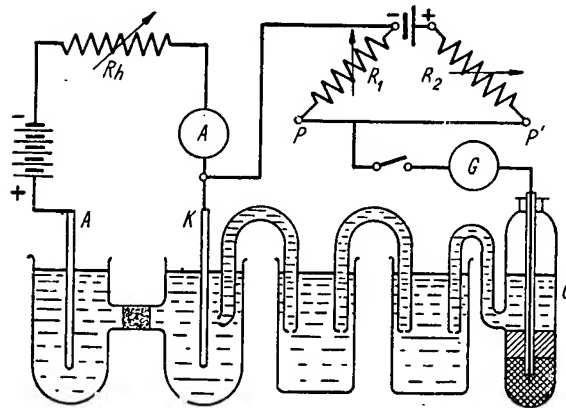


Fig. 2

prenant comme référence l'électrode de calomel, en solution normale de chlorure de potassium.

La figure 2 représente le schéma général de notre dispositif. Dans le cas des dépôts électrolytiques, nous avons réglé le courant électrique à l'aide de résistances reliées en série à la source de courant et capables d'en réduire l'intensité à des valeurs de l'ordre des milliampères.

La sensibilité de notre méthode de mesure était de l'ordre de 10^{-4} volts.

Les cathodes utilisées — formées de fils d'argent, de cuivre ou de fer, d'aire connue — étaient pesées sur une microbalance, après polissage préalable. Avant de les introduire dans l'électrolyte, où devait avoir lieu le dépôt, nous avons procédé à leur dégraissage avec un tissu fin, trempé dans une solution à 12 % d'hydrate de sodium, suivi d'un lavage soigné à l'eau distillée. Ce traitement ne modifie pas leur poids d'une manière sensible.

Afin d'obtenir un dépôt uniforme, la cathode doit toujours être introduite humide dans l'électrolyte et être soumise à une rotation continue de 1—2 tours par seconde.

Le dépôt ainsi obtenu, on retire la cathode de l'électrolyte, puis on la lave à l'eau distillée. Séchée dans un dessiccateur, on la pèse à nouveau pour déterminer l'épaisseur de la couche déposée.

Le même montage classique d'opposition a permis de déterminer la force électromotrice dans le cas des dépôts obtenus par immersion.

1^{re} partie

1. *Dépôts électrolytiques sur le cuivre.* Voici la composition de l'électrolyte qui nous a fourni des dépôts uniformes :

eau	1 000 cm ³
CuSO ₄	100 g
H ₂ SO ₄	16 cm ³
C ₂ H ₄ O ₂	40 cm ³

La figure 3 montre la variation de la force électromotrice de polarisation en fonction de l'épaisseur de la couche déposée, pour quatre courbes prises au hasard dans une série de recherches. Les courbes ont été tracées pour des densités de courant différentes.

On constate qu'elles ne présentent pas les discontinuités observées dans le cas des métaux ferromagnétiques.

Cependant l'apparition des maximums au voisinage de la même valeur de l'épaisseur de la couche nous permet de supposer qu'il n'existe qu'une seule couche à remarquer autour de la valeur de $0,5 \mu$.

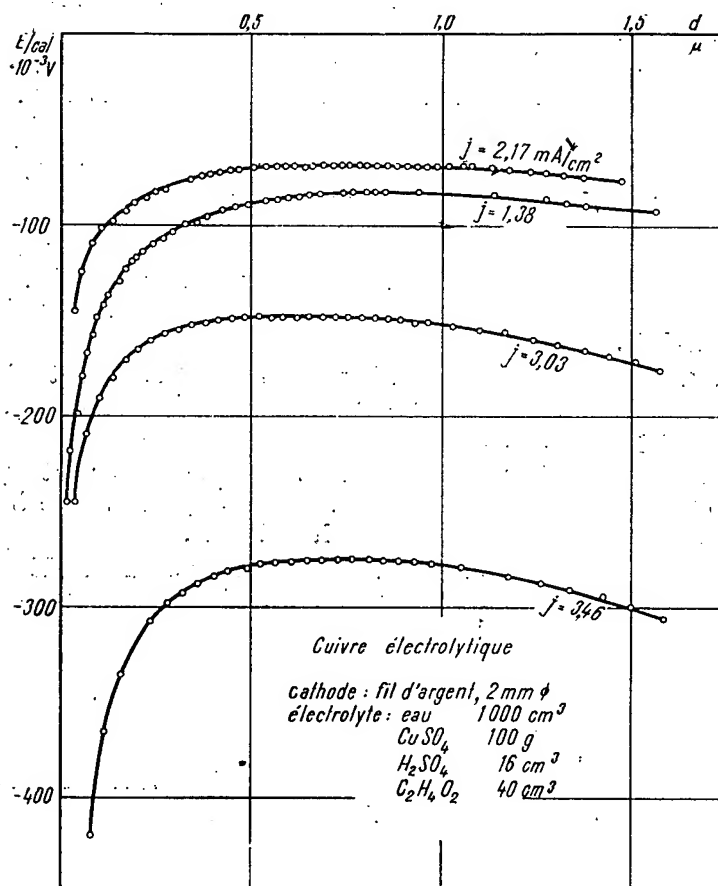


Fig. 3

2. *Immersion dans un bain de cuivre.* Après plusieurs essais, nous avons utilisé la solution suivante :

eau	1 000 cm^3
CuSO_4	125 g

Le support était un fil de fer de 2,5 mm de diamètre.

Nous avons constaté que, si l'immersion ne dépassait pas 2—3 minutes, la couche de cuivre était homogène et adhérente. Ensuite, elle commence à s'écailler.

Ce n'est qu'au prix de grandes difficultés que nous avons réussi à suivre la variation de la force électromotrice pendant environ 11 minutes. La figure 4 montre cette variation en fonction de la durée d'immersion.

Tout comme pour les dépôts électrolytiques, on remarque l'absence de stratifications.

Une série de pesées, faites pour déterminer l'épaisseur de la couche de cuivre correspondant aux minima des courbes ont permis de retrouver

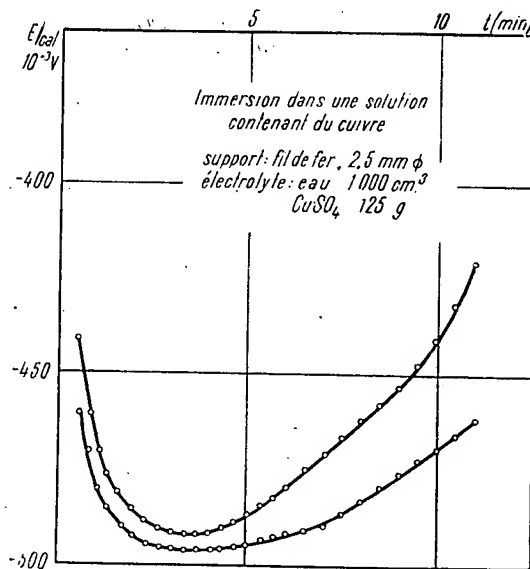


Fig. 4

la valeur approximative de $0,5 \mu$, ce qui semble confirmer l'existence d'une seule couche remarquable.

3. Dépôts d'argent. Pour les dépôts obtenus, tant par électrolyse que par immersion, nous avons employé la même solution :

eau	1 000 cm ³
AgCl	21 g
KCN	60 g

Le support utilisé était un fil de cuivre de 2 mm de diamètre. Nous avons essayé également d'autres métaux ou alliages, comme par exemple le laiton, mais les dépôts ne s'effectuaient pas dans de bonnes conditions.

La figure 5 montre les résultats obtenus. La variation de la force électromotrice de polarisation en fonction de la durée du dépôt électrolytique ne présente pas le phénomène de discontinuité des couches ferromagnétiques minces.

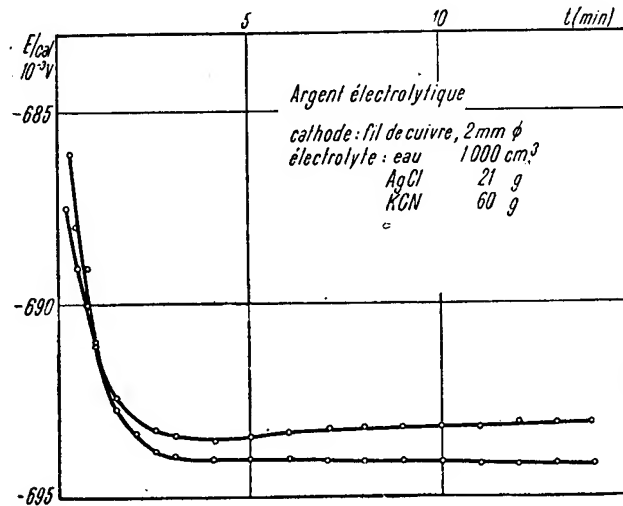


Fig. 5

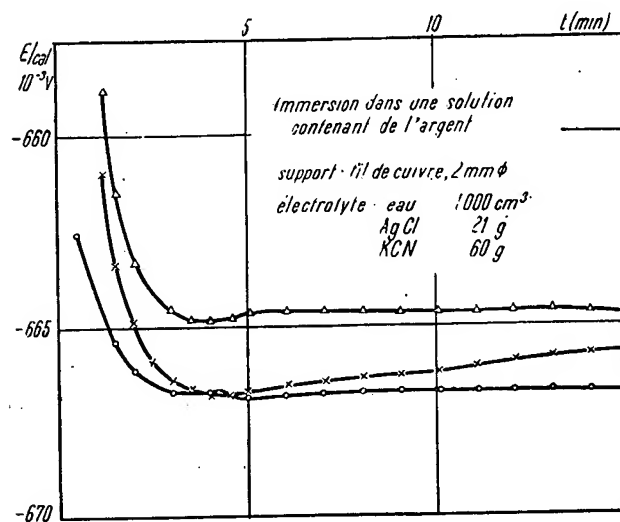


Fig. 6

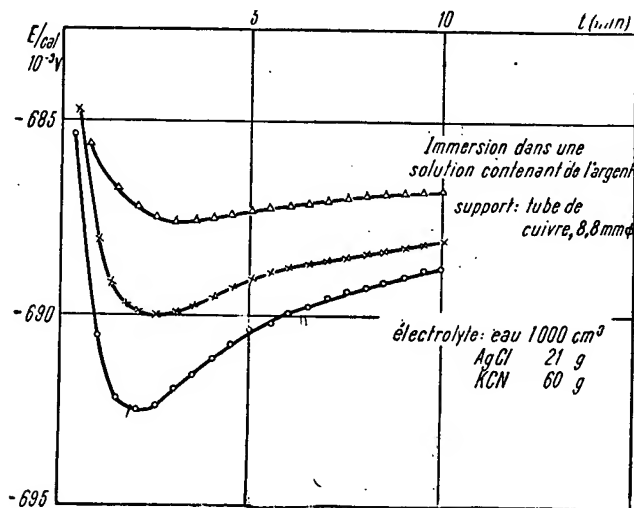
La figure 6 comprend les courbes de variation de la force électromotrice en fonction de la durée d'immersion. Ces courbes ne diffèrent pas de celles obtenues pour les dépôts électrolytiques.

Pour augmenter la précision de nos mesures nous avons en outre utilisé un support tubulaire en cuivre dont la superficie de dépôt était plus grande. Le tube de cuivre avait un diamètre extérieur de 8,8 mm et une hauteur de 30 mm.

Nous avons pris des mesures spéciales pour le nettoyage du support. L'échantillon n'a été introduit dans l'électrolyte qu'après dessiccation préalable.

Nous avons cherché à assurer une attaque immédiate et non pas graduelle, de toute la surface, par l'introduction rapide dans l'électrolyte. Ceci a permis d'éviter dès le commencement la production d'un dépôt irrégulier et l'apparition de courants locaux éventuels.

Les courbes de la figure 7 indiquent les résultats obtenus. La variation de la force électromotrice dépend en outre de la rapidité avec



ig. 7

laquelle l'échantillon est introduit dans l'électrolyte. Une introduction lente a pour résultat la production d'un dépôt non homogène, à la surface du support.

Les minimums observés correspondent à l'épaisseur de $0,04 \mu$ d'argent.

Au cours d'une autre série de mesures, tout en gardant le même support, nous avons utilisé l'électrolyte suivant :

eau	2 000 cm ³
AgCl	14,3 g
KCN	26 g

La figure 8 montre l'allure continue des nouvelles courbes. Elles diffèrent des courbes précédentes, probablement par suite de la modifi-

cation de la concentration en cyanure. On remarque une tendance stationnaire de la force électromotrice autour de 0,6 volts. D'autre part, la masse déposée pendant l'immersion est proportionnelle à la durée

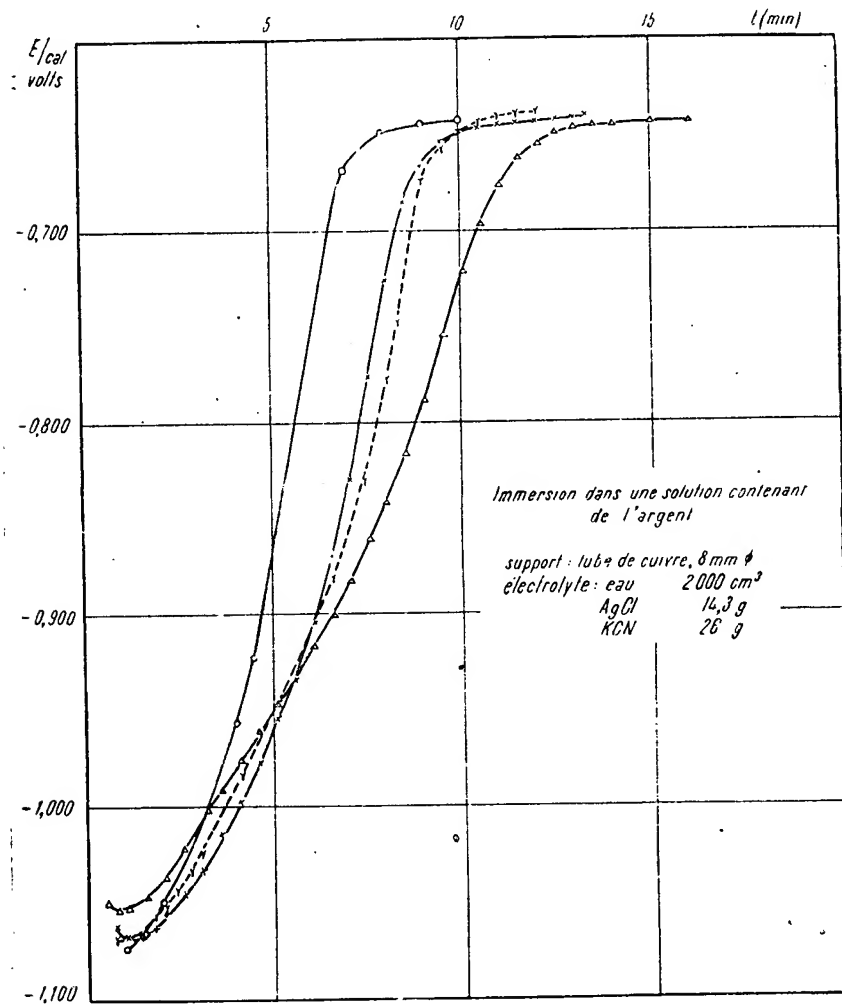


Fig. 8

de l'opération jusqu'à l'épaisseur d'environ 0,04 μ , qui correspond au commencement d'un état stationnaire de la force électromotrice. Ceci a été confirmé par plusieurs séries de dépôts.

II^e partie

DISSOLUTION DES COUCHES

Dans notre travail précédent, nous avons montré que les couches stables des substances ferromagnétiques conservaient leur individualité. Ceci a été prouvé par l'étude de la dissolution du nickel.

La figure 9 reproduit quelques courbes représentant la variation de la force électromotrice, en fonction du temps, pendant la dissolution des couches minces de nickel, d'épaisseur connue.

On constate que pendant cette opération la force électromotrice présente des variations régulières, dont le nombre est égal au nombre

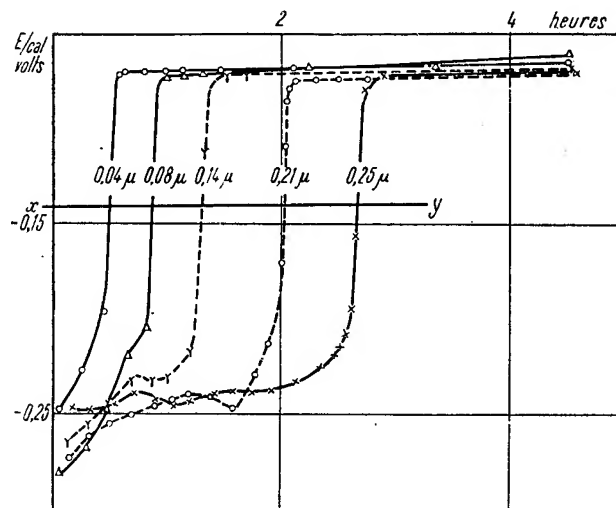


Fig. 9

des couches stables. Ceci montre que, dans leur ensemble, ces couches restent individualisées.

Cette fois-ci nos recherches ont été étendues à d'autres substances ferromagnétiques (le fer) et diamagnétiques (le cuivre); voici le résultat de nos nouvelles investigations.

Dans le processus de dissolution du fer, nous avons rencontré beaucoup de difficultés, puisque même pour les très faibles concentrations de solutions acides (acide acétique N/200), la vitesse de dissolution était encore trop grande pour permettre des mesures de la force électromotrice. C'est pourquoi nous n'avons pu suivre de près le phénomène. Nous reprendrons donc nos essais, pour chercher d'autres produits capables de dissoudre les couches de fer avec moins de brutalité.

En ce qui concerne la dissolution des couches minces de cuivre, nos recherches ont abouti à des résultats que nous avons d'ailleurs prévus. Au cours de nos essais, nous avons effectué une série de dépôts de cuivre, de différentes épaisseurs connues, sur des supports d'argent.

Après les avoir laissé séjourner deux mois dans un dessiccateur, les échantillons ont été introduits dans une solution d'acide sulfurique N/4.

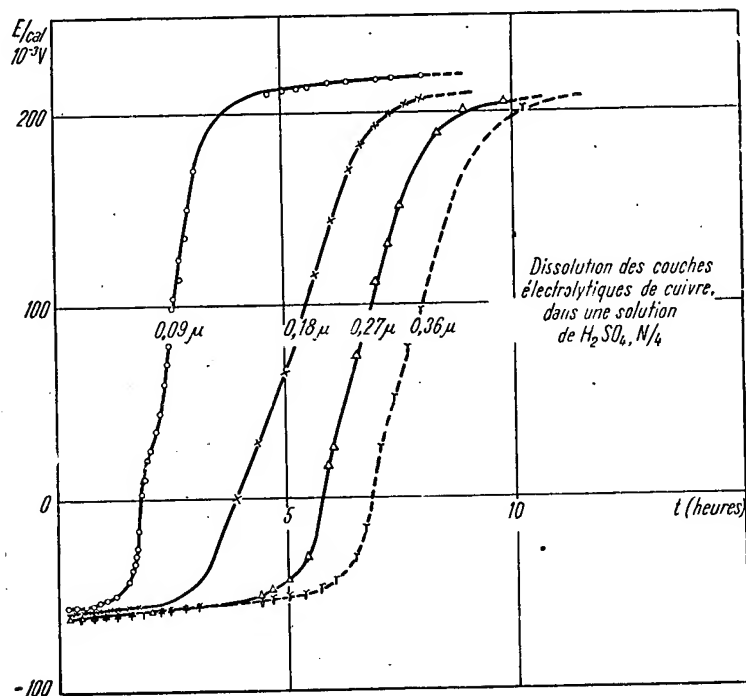


Fig. 10

Les courbes de la figure 10 montrent la variation de la force électromotrice de dissolution du cuivre, en fonction du temps. En comparant ces résultats avec ceux obtenus avec le nickel, nous avons constaté que la force électromotrice ne présente plus les variations mentionnées; il s'ensuit donc que les stratifications en couches minces n'existent plus dans le cas du corps diamagnétique (cuivre) étudié par nous.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

1° Pour les corps ferromagnétiques, le dépôt électrolytique s'effectue par couches, et les couches, stables, disposées les unes sur les autres, conservent leur propre individualité.

Ceci peut être vérifié soit en effectuant des pesées directes, soit en étudiant la variation de la force électromotrice pendant la durée du dépôt,

soit enfin par les études magnétiques, exécutées dans le cadre des travaux antérieurs.

Ceci constitue un fait nouveau, encore inconnu.

2° Le dépôt des métaux diamagnétiques — par électrolyse, immersion ou substitution — n'indique ni par des pesées ni par la variation de la force électromotrice l'existence de plusieurs couches superposées.

Mais nous constatons, par contre, l'apparition de propriétés caractéristiques d'une seule couche particulière, d'environ $0,5 \mu$ d'épaisseur pour le cuivre, et de $0,04 \mu$ pour l'argent.

3° A l'encontre de ce qui se passe avec les corps ferromagnétiques, ces derniers résultats ne sont plus d'accord avec les prévisions théoriques de T. Vescan qui devront donc subir des modifications.

4° Les métaux paramagnétiques ne se prêtent pas à des études analogues à cause des conditions spéciales de la formation de leurs dépôts électrolytiques.

5° Nous n'avons trouvé, dans tous les ouvrages que nous avons soigneusement consultés, aucune préoccupation dans le sens que nous venons d'indiquer. Il s'agit donc de faits absolument nouveaux.

6° L'étude des faits signalés par nous est extrêmement difficile et laborieuse au point de vue de la technique expérimentale, et c'est précisément pourquoi des phénomènes de ce genre n'avaient pas été observés jusqu'à présent.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. CIŞMAN, A. MUNTEANU, Revue de Physique, Acad. R.P.R., 1956, 1, 137—146.
2. MAX BORN, Proc. of the Math. and Phys. Society of Egypt, 1946, 3, 2, 35.
3. T. T. VESCAN, Studii şi cercetări de matematică şi fizică, Acad. R.P.R., Filiala Cluj, 1956, 7, 1—4, 91.
4. A. CIŞMAN, P. LAMOTH, A. CHIŞU, Bul. ştiinţ. Acad. R.P.R., Sect. ştiinţe matematice, şi fizice, 1954, 6, 3, 631—650.

GRAVITATION UND WÄRMEENTWICKLUNG

VON

A. MAIOR

Im folgenden wollen wir annehmen, daß die Masse M eines Körpers, bei einer beliebigen Temperatur T , aus zwei Summanden besteht, die Masse M_0 beim absoluten Nullpunkt gemessen, und die Masse M_T , welche durch die, von der Temperatur abhängigen, innere Energie U bedingt ist, so daß wir

$$M = M_0 + M_T = M_0 + \frac{U}{c^2} \quad (1)$$

haben, wo c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet.

Wir wenden hier das Prinzip von der Äquivalenz von Masse und Energie an, ein Prinzip, welches in den einschlägigen Arbeiten von Bucherer [1], Temple [2], und Laschkarew [3], in ihren Untersuchungen über Gravitationsprobleme mit Erfolg benützt wurde.

Aus (1) folgt

$$\frac{dM}{dT} = \frac{1}{c^2} \frac{dU}{dT} = \frac{C_v}{c^2} \quad (2)$$

das Differential der Masse nach der Temperatur ist also, proportional der Atomwärme C_v .

Den Ausgangspunkt unserer Betrachtungen bildet die folgende Gleichung der Thermodynamik bzw. Energetik:

$$-\left| \frac{\partial p}{\partial T} \right|_r = \left| \frac{\partial S}{\partial r} \right|_T \quad (3)$$

wo p das Gewicht des Körpers, r die Entfernung vom Anziehungszentrum und S die Entropie bedeutet.

Aus (3) kann, wenn das Gewicht des Körpers als Funktion der Temperatur gegeben ist, die Entropieänderung bzw. die Wärmeabsorption

oder Emission des Körpers, bei konstanter Temperatur, und bei gegebener Niveauänderung berechnet werden.

Wir nehmen einen Körper von der Masse m , welcher von einem größeren Zentralkörper M in der Entfernung r angezogen wird, so daß wir

$$\text{und} \quad \left. \begin{aligned} m &= m_0 + \frac{u}{c^2} \\ M &= M_0 + \frac{U}{c^2} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

haben.

Die Kraft, welche auf den Körper m wirkt, ist :

$$p = - \gamma \frac{Mm}{r^2}$$

oder :

$$p = - \gamma \frac{M_0 m_0 + \frac{1}{c^2} (m_0 U + M_0 u)}{r^2} ;$$

hier wird das Glied mit c^4 im Nenner vernachlässigt, und wir haben :

$$\begin{aligned} \left| \frac{\partial p}{\partial T} \right|_r &= - \gamma \frac{m_0 \frac{\partial U}{\partial T} + M_0 \frac{\partial u}{\partial T}}{c^2 r^2} \\ &= \gamma \frac{m_0 C_v + M_0 c_v}{c^2 r^2} . \end{aligned}$$

Auf Grund von (3) haben wir dann

$$\left| \frac{\partial S}{\partial r} \right|_T = \gamma \frac{m_0 C_v + M_0 c_v}{c^2 r^2}$$

oder :

$$S_1 - S_0 = \frac{V_1 - V_0}{c^2} \left(\frac{C_v}{M_0} + \frac{c_v}{m_0} \right), \quad (5)$$

wo V das gegenseitige Potential ist.

Formel (5) gibt die betreffende Wärmeabsorption bzw. Emission des Systems an, welche bei konstanter Temperatur und bei gegebener Änderung des gegenseitigen Potentials stattfindet.

Im Falle größerer Himmelskörper dürfte diese Wärmetönung nicht ganz unbeachtenswert sein. Es kann auch gezeigt werden, unter Annahme einer Nullpunktsenergie im Sinne Nernsts [4], daß jegliche Geschwindigkeitsänderung einer in einem gegebenen statistischen Gravitationsfelde befindlichen Masse auch mit einer Wärmetönung verbunden ist.

Nach Nernst erhält man für ein System von N monochromatischen Resonatoren, wenn es an einem Punkt des Schwerfeldes gelangt, wo es beim freien Fall die lebendige Kraft $\frac{M}{2} v^2$ erreicht haben würde, für die innere Energie den Ausdruck,

$$2U' = M(c^2 - v^2) + N \frac{h\nu'}{e \frac{h\nu'}{kT} - 1} \quad (6)$$

ν' bezieht sich auf den gegebenen Punkt im Schwerfeld, während sich ν auf das in Ruhe und außerhalb des Schwerfeldes befindliche System bezieht. Zwischen den Werten ν und ν' besteht die Nernstsche Beziehung [4]:

$$\frac{\nu - \nu'}{\nu} = \left(\frac{v}{c} \right)^2. \quad (7)$$

Nun wenden wir folgende Gleichung an:

$$\left| \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_v = \left| \frac{\partial S}{\partial v} \right|_T \quad (8)$$

die besagt, daß wenn die Bewegungsgröße $\mu = mv$ bei konstanter Geschwindigkeit mit der Temperatur variiert, die Entropie, bei konstanter Temperatur, eine Funktion der Geschwindigkeit ist.

Wenn wir nur die von der Temperatur abhängige Masse in Betracht ziehen, so ist

$$\mu = mv = \frac{N\nu}{2c^2} \frac{h\nu'}{e \frac{h\nu'}{kT} - 1} \quad (9)$$

Aus (9) haben wir:

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = \frac{N h^2}{2 k c^2 T^2} \frac{\nu \nu'^2 \frac{h\nu'}{e \frac{h\nu'}{kT}}}{\left(\frac{h\nu'}{e \frac{h\nu'}{kT}} - 1 \right)^2}$$

mit diesem Wert haben wir dann aus (8)

$$S = \frac{N h^2}{2 k c^2 T^2} \int \frac{\nu \nu'^2 \frac{h\nu'}{e \frac{h\nu'}{kT}}}{\left(\frac{h\nu'}{e \frac{h\nu'}{kT}} - 1 \right)^2} dv. \quad (10)$$

Wir führen die Hilfsvariable

$$\frac{h\nu'}{kT} = x \quad (11)$$

ein, und haben mit (7)

$$v dv = - \frac{c^2}{2\nu} d\nu' = - \frac{kTc^2}{2h\nu} dx \quad (12)$$

mit (11) und (12) erhält das Integral (10) die Form

$$S = - \frac{NTk^2}{4h\nu} \int \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (13)$$

da nun wegen der sehr hohen Frequenz der Nullpunktsstrahlung (1), im Nenner des obigen Integrals die 1 gegen

$$e^x = e^{\frac{h\nu'}{kT}}$$

zu vernachlässigen ist, erhalten wir

$$S = - \frac{NTk^2}{4h\nu} \int x^2 e^{-x} dx = \frac{NTk^2}{4h\nu} \frac{x^2 + 2x + 2}{e^x} + \text{Konst.}$$

Wir haben aus (7)

$$\nu' = \nu \left[1 - \left(\frac{v}{c} \right)^2 \right]$$

und

$$x = \frac{h\nu}{kT} \left[1 - \left(\frac{v}{c} \right)^2 \right]$$

und da $x^2 + 2x + 2 = (x + 1)^2 + 1$ ist, erhalten wir schließlich :

$$S = \frac{NTk^2}{4h\nu} e^{-\frac{h\nu}{kT} \left[1 - \left(\frac{v}{c} \right)^2 \right]} \cdot \left\{ \left[1 + \frac{h\nu}{kT} \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right) \right]^2 + 1 \right\} + \text{Konst.}$$

Wenn wir die Größe $1 - \frac{v^2}{c^2} = \alpha$ bezeichnen und die eingeklammerte

Größe mit $P(\alpha)$, so haben wir als Maß der Wärmetönung — bei konstanter Temperatur — während der Körper von der Geschwindigkeit Null die Geschwindigkeit v erreicht, die Größe

$$S - S_0 = \frac{NTk^2}{4h\nu} e^{-\frac{h\nu}{kT}} \cdot \left\{ e^{\frac{h\nu}{kT}(1-\alpha)} P(\alpha) - P(1) \right\}. \quad (14)$$

Aus (14) ist zu ersehen, daß die Wärmetönung, welche bei Änderung der Geschwindigkeit eintritt, in engem Zusammenhang mit der Lorentz-Kontraktion ist.

Die oben erhaltenen Resultate sprechen dafür, daß im Inneren von Himmelskörpern größerer Masse, zwischen Schichten konstanter Temperatur und der übrigen Umgebung, ein beständiger Wärmeaustausch besteht, welcher — von anderen Umständen abgesehen — auch durch die Exzentrizität der Bahn und durch die Geschwindigkeitsänderung, d.h. die Beschleunigung derselben gegeben ist.

LITERATUR

1. A. H. BUCHERER, *Die Planetenbewegung auf Grund der Quantentheorie*. Verlag A. Barth, Leipzig, 1923.
2. G. TEMPLE, *Proc. Phys. Soc. London*, 1925, **37**, 269; 1926, **38**, 337.
3. W. LASCHKAREW, *Z. f. Phys.*, 1927, **44**, 361.
4. W. NERNST, *Ber. deutsch. phys. Ges.*, 1916, **83**.

ENERGY DISTRIBUTION OF ELECTRONS IN A VERY HIGH-FREQUENCY DISCHARGE IN HYDROGEN

BY

F. CIORĂSCU

I. EXPERIMENTAL RESULTS

In a previous paper [1], the method used for the experimental study of some of the properties of very high-frequency discharges in hydrogen was described and rough results were shown. In this paper the results are discussed in greater detail.

The method is described hereafter: the ionization of the gas is produced at 2.5 Mc/s in a tube with external electrodes in which pure hydrogen is introduced at various pressures. The discharge current, maintained by the oscillator *I* (fig. 1), is measured with the instrument *MA* and is varied by means of the inductive coupling *K*, connected between the oscillator and the circuit of the discharge tube.

Between the internal electrodes *A* and *A'*, a weak electrical field is applied to the gas thus ionized, at a frequency lying between 100 and 170 Mc/s. This field is small enough not to disturb the pre-existing ionization, and its frequency is large enough to avoid interaction with the field which keeps up the ionization. Under these conditions the complex admittance of the tube between plates *AA'* is measured by a resonance method on circuits with uniformly distributed constants, assumed to have no losses of their own. The complex admittance components

$$\alpha = X + jY \quad (1)$$

can be measured separately. By taking into account the no-load values of conductance, X_0 and susceptance, Y_0 which can also be measured, it is possible to deduce (in the hypothesis of the persistency of the same distortions for field and currents, both under load and under no-load

conditions) on one hand the dielectric constant of the ionized gas

$$k = \frac{Y}{Y_0} \quad (2)$$

and, on the other hand, the real conductivity

$$\sigma = \frac{X - X_0}{4\pi Y_0} \omega \quad (3)$$

in the very high-frequency field.

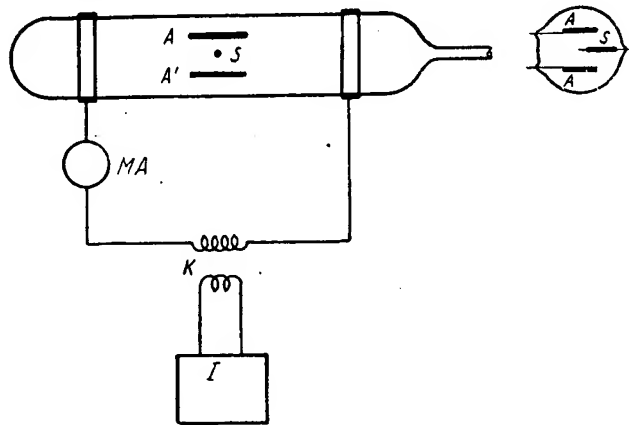


Fig. 1

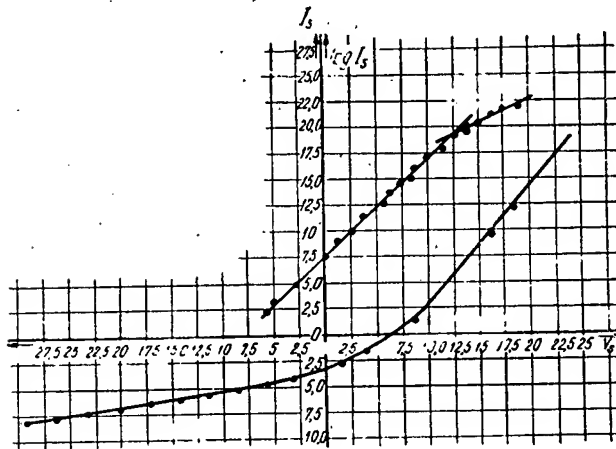


Fig. 2

In order to establish a relation between these values and the degree of ionization of the gas an attempt has been made to determine the density N^- and the temperature T of the free electrons, with the help of a Langmuir probe consisting of a thin platinum wire introduced in

the middle of the space between plates A and A' . As already known, such an arrangement permits the plotting of a current-voltage characteristic, i.e. a plot of the current i passing through the probe, versus the d.c. voltage V applied between the probe and another electrode of much larger dimensions (counter-probe) which, in the present case consisted of plates A and A' , which were short-circuited through the admittance measuring circuit for direct current. Generally, a curve having the shape shown in figure 2 is obtained. Then, from the total current i , the positive ion current, i_+ , which corresponds to each voltage V , is subtracted and thus the electron current $i = i - i_+$ is obtained. If the velocity distribution of the electrons is Maxwellian, $\log i_-$ is a straight line up to the region in which the probe potential becomes equal to the potential U_p of the discharge at the spot where the probe is, and where the straight line suddenly breaks. From the slope of this straight line, the temperature T of the electrons can be deduced; from T and from the value of the electron current corresponding to the potential U_p , the number N^- of free electrons per cubic centimeter is deduced.

In the working conditions prevailing it has been possible to conduct the measurements exactly in the above-mentioned manner; $\log i_-$ particularly, is always a straight line, which proves that the velocity distribution of the electrons is Maxwellian. This is a first result obtained with the help of the probe.

Working at pressures ranging from $6 \cdot 10^{-3}$ to $6 \cdot 10^{-4}$ mm Hg and with discharge currents between 20 and 60 mA, the probe indicated electronic temperatures ranging from $5 \cdot 10^4$ to 10^5 °K, which corresponds to an average agitation energy of 6–12 eV (approximately). With regard to the densities of electrons, they ranged between $6 \cdot 10^6$ and $6 \cdot 10^7$ cm³. Both values proved to be completely determined by the field which keeps up the discharge, the superposing of the second field bringing no modification to the values of N^- and T^- .

It has been possible to compare these values of N^- to those deduced from the conductance and susceptance measurements. For that purpose, the equation relating to the movement of an electron under the influence of the high-frequency field $E \epsilon^{j\omega t}$ was taken as a starting point, namely:

$$mv + gv = eE \epsilon^{j\omega t}, \quad (4)$$

where the factor g may be interpreted as being a coefficient of friction measuring the energy losses of the electron in its collisions with the gas molecules. There results from the above that the electron velocity at the moment t will be

$$v = \frac{g - j\omega m}{m^2\omega^2 + g^2} eE \epsilon^{j\omega t}. \quad (5)$$

In the simple hypothesis that all the electrons have the same velocity v at the moment t , the density of the instantaneous current will be

$$I = \left[Ne^2 \frac{g - j\omega m}{g^2 + m^2\omega^2} + j \frac{\omega}{4\pi} \right] E \epsilon^{j\omega t}, \quad (6)$$

where the displacement current, superposed on the conduction current, was also taken into account. This last equation leads, for the actual conductivity σ and for the dielectric constant k , to the expressions :

$$\sigma = \frac{Ne^2 g}{g^2 + m^2 \omega^2} \quad \text{and} \quad k = 1 - \frac{4 \pi Ne^2 m}{g^2 + m^2 \omega^2} \quad (7)$$

which, associated with the measured values of σ and k , permit to calculate the free-electron density N^- and the factor g .

In paper [1] it was shown that the values obtained for N^- through both methods coincided satisfactorily, taking of course into account the normal lack of accuracy of the measurements performed with the Langmuir probe. Nevertheless, the values given by the probe are systematically larger than those ones obtained from the admittance, their ratio sometimes reaching 2.

Regarding the value of g , it was found to be consistent with the results of other authors and obtained through simpler methods [2].

II. INTERPRETATION OF EXPERIMENTAL RESULTS

The interpretation of the results obtained by the two methods gives rise to certain difficulties. One of them is obvious : the probe proved that the velocity distribution of the electrons is Maxwellian, whereas in establishing equation (7) it was admitted that all the electrons move with the same velocity in the direction of the field in which the absorption and dispersion properties of the ionized gas are studied. Another difficulty is raised by the very possibility of the existence of Maxwellian velocities at the relatively weak density of free electrons at which the work was effected, inasmuch as such distributions have not been observed in discharge tubes at densities smaller than 10^9 electrons/cm³.

It is true that the values found for the temperature of the electrons, much larger than the gas temperature, would prove that the "thermal" equilibrium of the electrons results especially from their interaction, whereas the collisions between electrons, on one hand, and positive and negative ions and neutral molecules, on the other hand, play only a very small part from the standpoint of the kinetic energy distribution of the electrons. On the contrary, the energy exchanges between electrons may be large even if the condition of a quasi-neutral gas is fulfilled locally and the field applied from the outside is weak, the velocity distribution then becoming Maxwellian. This qualitative image of the phenomenon is rather difficult to be transposed in calculation because the part played both by the unelastic collisions of the electrons with the gas molecules, and by the recombinations, has to be estimated. One of the best known criteria by means of which — in a first approximation — the conditions of existence of a Maxwellian distribution can be separated from those of a non-Maxwellian one, has been given by

B. Davydov [3]. His criterion utilizes the formula

$$B = \frac{3 \pi N e^2}{\lambda E_a} \ln \left[\frac{\bar{w}}{2 e^2 (\pi N^-)^{1/2}} \right], \quad (8)$$

where λ is the mean free path of the electrons and \bar{w} is their average kinetical energy. According to Davydov, if $B > 5$, the interaction between electrons is always sufficient for their velocity distribution to be Maxwellian, and if $B < 0.1$ the interaction may be neglected and the distribution will not be Maxwellian.

Corresponding to these limits the electrical field E_a in which the discharge is kept up, ought to range — for the actual tube used — between a few thousandths of volt/cm for $B=5$ and approximately a tenth of volt/cm for $B = 0.1$, which, of course, cannot be the case.

It follows from the above that the Maxwellian distribution thus determined does not correspond to the normal case in which it appears.

It is the purpose of this study to demonstrate, that both difficulties can be eliminated by means of a single hypothesis. The velocity distribution will first be dealt with.

Long ago, some authors succeeded in showing that there is a close similarity between the high-frequency discharges and the homogeneous positive column of the continuous current discharges (e. g., H. Beck [4], J. Towsend [5] and G. Jarnold [6]).

As already known, the positive column in a discharge tube is a plasma in which the longitudinal component of the electrical field is constant and relatively weak, whereas the radial component increases from the centre of the tube towards its outer walls. Poisson's equation then leads to equal concentrations of positive and negative particles along the tube, whereas in the transverse direction the density of the positive loads exceeds that of the negative ones in the measure in which its outer wall is approached; this follows from the well-known phenomenon of dipolar diffusion. Moreover, if the interaction condition mentioned above is satisfied, the electron velocity distribution is Maxwellian.

Many of these properties have also been recognized in high frequency discharges, but the similarity cannot go as far as identity, at least for the time being, since the experimental data are still incomplete and the physicists have not yet come to an agreement concerning the excitation mechanism of this type of discharge. Nevertheless, even today, the cause of some of these similarities appears clear enough.

Actually, the phenomena corresponding to a statistical average of individual process such as the electron velocity distribution with which this paper deals, should not disclose any difference between a stationary phenomenon, superimposed upon them and an alternative one, as long as a period of the latter comprises a sufficiently large number of individual processes. In other words, an alternative current discharge would have in this case the same free electron velocity distribution as the positive column of a continuous current discharge, if the average time between two collisions of an electron is much larger than the period.

of the alternating current which maintains the discharge and — in the case when this also is of importance — the intensity of the continuous electrical field is equal to the effective value of the alternative field intensity. However, although the work was performed at the low pressures shown above, it was found — as will be shown further on — that the average time interval between two electronic collisions is of the order of 10^{-8} s, whereas the period of the alternative field which produces the ionization is of approximately 10^{-6} s. By taking into account the random directions in which the electron moves during its 100 collisions, it follows that the variation (in a narrow range) and even the change of sign of the electrical field, must remain without any effect on the law of distribution of the electron velocities.

This qualitative demonstration was considered sufficient for the problem of distribution of the electron velocities to be treated like that of a direct current discharge, where the phenomena are quite well-known.

In this case it has been possible to demonstrate, for instance in [7], that the distribution sought for, $f(w)$, remains almost isotropic, if the potential difference of a free path λE is small as compared to the electron energy w . Two cases have been treated: the first one, simplified, where only elastic collisions are taken into account, the other one complete, when the non-elastic exciting and ionizing collisions are also taken into consideration. In the latter case the distribution function of the electron velocity is never simple and is dependent on the energy range w . For the scope of this paper, the first case has proved to be sufficient.

The function sought for, $f(w)$, can be deduced by writing, on one hand, that the energy lost by electrons through elastic collisions is equal to the energy acquired from the field (equation of the energetic balance) and, on the other hand, the electron velocity and field E (equation of mobility). Both equations contain $f(w)$ and $f'(w)$. By combining and integrating them, the following is obtained

$$f(w) = Cw^{\frac{1}{2}} \varepsilon^{-\frac{3\delta}{\varepsilon^2 E^2} \int_0^w \frac{w}{\lambda^2} dw}, \quad (9)$$

where $\delta = \frac{\Delta w}{w}$ is the fraction of energy lost in an elastic collision, and the integral in the exponent corresponds to the general case when λ may be any function of w . The distribution function thus computed, is far from being Maxwellian, the latter being of the form

$$f(w) = Cw^{\frac{1}{2}} \varepsilon^{-\frac{w}{kT}}. \quad (10)$$

In order to proceed further, the relationship between λ and w must be established for a discharge in hydrogen. This relationship under the form $Q(w)$, where $Q = \frac{1}{\lambda}$ represents the collision cross section of the electrons with the gas molecules, was experimentally established

long ago by E. Brücke [8], C. Normand [9], C. Ramsauer and R. Kollath [10]; the corresponding curves are shown in figure 3.

The similarity between the helium curve and the hydrogen one is due to the similarity between the electronic structure of the He atom and that of the H_2 molecule. From these curves one may deduce that the ratio $\frac{v}{\lambda} = v_c$, representing the frequency of the electronic collisions at a given pressure, may be considered as being constant for helium up

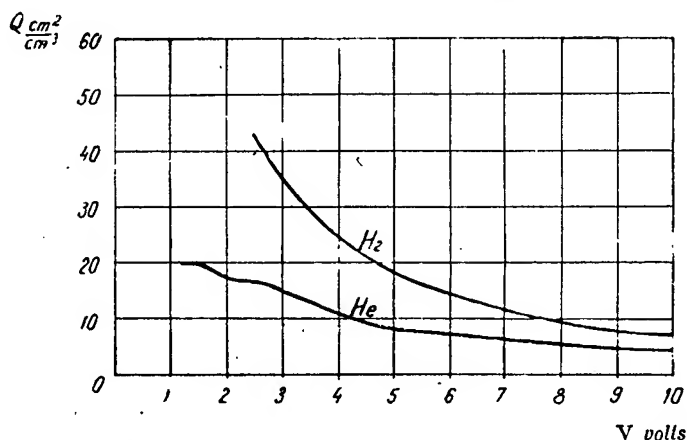


Fig. 3

to very high velocities, and for hydrogen in a narrower interval. By assuming that the electron average energy in the discharge lies in the range for which $v_c = \text{const.}$, it follows that $\frac{w}{\lambda^2} = \left(\frac{m}{2}\right) \cdot (v^2/\lambda^2) = \frac{mv_c}{2} = \text{const.}$ and the distribution function becomes:

$$f(w) = Cw^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{3mv_c^2}{2c^2E^2}w} = Cw^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{w}{C_1}}; \quad (11)$$

and is therefore Maxwellian. The temperature of this distribution will then be given by relation

$$C_1 = kT = \frac{2e^2E^2}{3m v_c^2 \delta}. \quad (12)$$

The above might be an explanation of the existence of Maxwellian distribution for the electron energies in high-frequency discharges in hydrogen, in the particular conditions of the experiments performed. Effectively, from figure 3 there results that v_c may be accepted as being constant for hydrogen in the interval of electron agitation energies between 4 and 36 eV. As, in our case, the average electron energies, as deduced from temperature, lie between 7 and 13 eV, there seems to result that the few electrons which pass out of the interval 4–36 eV, thus departing from the rule $v_c = \text{const.}$, remain without influence on the distribution determined by means of the Langmuir probe.

There still remains a question to be answered : how is it that neither the exciting collisions, which for hydrogen begin at about 9 eV, nor the ionizing collisions, which begin a little above 16 eV, do not disturb the distribution, which should maintain the above form only if all the electronic collisions remained elastic. Here too, the explanation is that the disturbing collisions take place in a much smaller number than the elastic collisions. From figure 4, which shows the excitation, ionization and total cross sections for hydrogen [7], it may be seen that the total number of collisions remains approximately 50 times larger than the number of exciting and ionizing collisions. The disturbing effect, undoubtedly present, is actually too weak to be registered by the probe.

★

There is, however, another argument in favour of $v_e = \text{const.}$, deriving from the validity of the relations previously used between current and voltage.

Let us admit, in accordance with the conditions in which the experiments were performed, that a very weak alternating field is applied

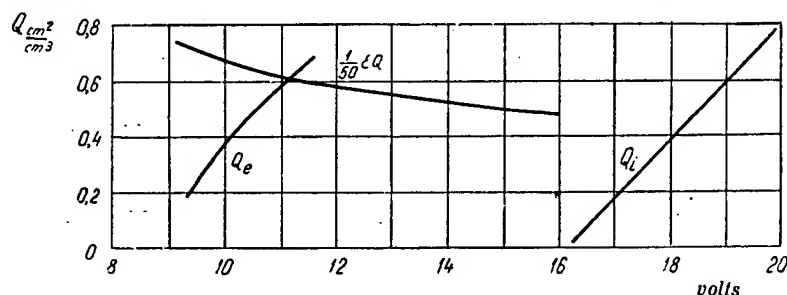


Fig. 4

to an ionized gas, which submits to Maxwellian distribution with regard to the electron velocities, and let us find the intensity of the electric current between the plates A and A' (fig. 1) where this field prevails. For a free-moving electron the equation of motion in the direction of the field will be

$$m\ddot{x} = eE \epsilon^{j\omega t} \quad (13)$$

from which there results the velocity v at the moment t ,

$$v = \frac{e}{m} \cdot \frac{E \epsilon^{j\omega t}}{j\omega} [1 - e^{-j\omega(t-t_0)}] + v_0, \quad (14)$$

if we admit that the electrons have travelled through the interval $t-t_0$ without collisions, v_0 being the electron velocity in the direction of the field at the moment t_0 . The equivalent current at the moment t will evidently be

$$i = \frac{e^2}{m} \cdot \frac{E \epsilon^{j\omega t}}{j\omega} [1 - e^{-j\omega(t-t_0)}] + v_0 e. \quad (15)$$

Let us now admit that, when a very great number of electrons is taken into account, v_0 is equal to zero on the average. This means that in the calculation of the instantaneous current, conveyed by all electrons, the latter only intervene with the velocity acquired after the last collision, and their contribution to the current intensity depends only on the value of their last free time t_s . On the other hand, the consequence of hypothesis $v_c = \text{const.}$ is the independence with regard to velocity, of the average duration of free times. It therefore results that there is a single average free time, T_s , for all electrons, given by the relation

$$T_s = \frac{1}{v_c} = \frac{\lambda}{v}. \quad (16)$$

We shall finally assume that the distribution of the free times about the average value T_s is a chaotic distribution. This means that, in a unit volume, the fraction of the number of electrons, $\frac{dN^-}{N^-}$, the free time of which is comprised between t_s and $t_s + dt_s$ is given by relation

$$\frac{dN^-}{N^-} = \frac{1}{T_s} e^{-\frac{t_s}{T_s}} dt_s. \quad (17)$$

Therefore, the current density due to these electrons will be

$$dI = \frac{N^- e^2}{m} \cdot \frac{E \epsilon^{j\omega t}}{j\omega} [1 - e^{-j\omega t_s}] e^{-\frac{t_s}{T_s}} \frac{dt_s}{T_s}. \quad (18)$$

The density of the total current I is obtained by integrating all the free times between zero and infinity

$$I = \frac{N^- e^2}{m} \cdot \frac{E \epsilon^{j\omega t}}{j\omega} \left[1 - \frac{\frac{1}{T_s}}{\frac{1}{T_s} + j\omega} \right]. \quad (19)$$

By putting $\frac{1}{T_s} = v_c$, we have

$$I = \frac{N^- e^2}{m} E \epsilon^{j\omega t} \frac{v_c - j\omega}{v_c^2 + \omega^2}, \quad (20)$$

from which we infer the complex conductivity

$$\sigma_c = \frac{N^- e^2}{m} \cdot \frac{v_c - j\omega}{v_c^2 + \omega^2}. \quad (21)$$

On comparing this relation to

$$\sigma_c = N^- e^2 \frac{g - j\omega m}{g^2 + \omega^2 m^2},$$

which was utilized before, it may be seen that they are identical provided that $\frac{g}{m} = v_c$, as has already been assumed by other authors as well.

The present demonstration seems to show that the relation utilized for the calculation of N^- is correct as long as $v_c = \text{const.}$ and the distribution of the free paths is chaotic. It is obvious that this also implies a Maxwellian distribution of velocities, the only possible one in such conditions.

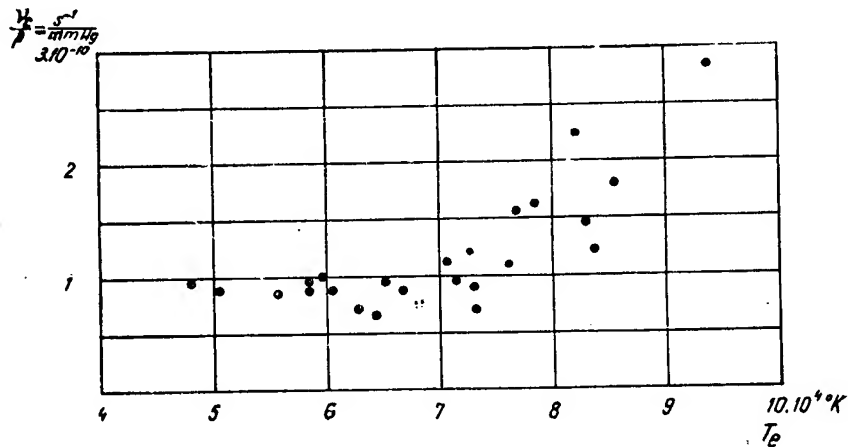


Fig. 5

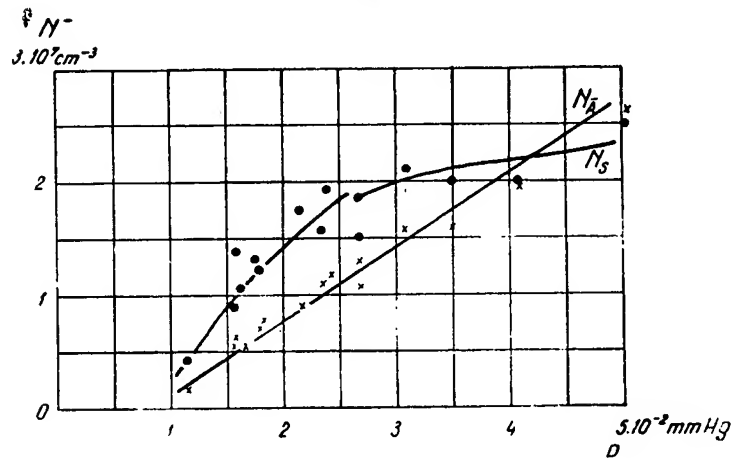


Fig. 6

Very weak fields are also implied in our first hypothesis: i.e., v_0 equal to zero on an average. This means that, practically, a single collision would be sufficient to annihilate the influence of the disturbing field.

In conclusion, it may be stated that the relation used for σ_c may be applied under the following conditions:

- that the field in which the work is performed be weak;

- that the average frequency of the collisions be constant;
- that the velocity distribution be Maxwellian.

Admitting, as already shown, that the measurements were so conducted that all these conditions were satisfied, both the value of N^- and of g can be deduced from the two components of the complex impedance, separately determined. But, in accordance with the arguments given above, $g = m v_c$ must remain constant for a given pressure. However, since the work was carried out at various pressures, it is necessary to note that

$$v_c = \frac{v}{\lambda} = \frac{v}{\frac{\lambda_0}{p}}, \quad (22)$$

where the mean free path λ_0 corresponds to a pressure taken as an origin (e.g. : $p_0 = 1$ mm Hg). There results that

$$\frac{v_c}{p} = v_{c_0} = \text{const.} \quad (23)$$

figure 5 gives the points obtained for $\frac{v_c}{p}$ as a function of the electron temperature T . For an extended region these points appear to be scattered on either side of a horizontal line, which seems to corroborate the above. However, towards higher electronic temperatures the experimental points no longer indicate the same constancy of g : it appears quite clearly that here the discharge follows other working conditions.

The transition from one state to the other can, moreover, be followed easily enough. It makes itself manifest, chiefly by the sudden variation of the luminosity of the gas and of the current flowing through the tube, each time the voltage applied to it, being slowly made to vary, reaches certain values. These jumps are, besides, accompanied by the sudden variation of the gas conductivity, though the probe measurements show no corresponding change of N^- . It looks as though the values of g deviating from the mean value, would belong to the second state of the discharge; under these conditions, the expression of the electrical conductivity σ_c , which is suited to the first state, no longer suits the following one.

Another experimental result referred to at the beginning, leads to the same conclusion, i.e. that in the first state of the discharge the values N^- deduced from the probe characteristics are systematically larger than those resulting through the application of the dispersion formula; whereas, towards larger pressures, when the transition to the second state appears for weaker currents, this parallelism ceases. This is exactly what results from figure 6, plotted for a discharge current of 20 mA *).

*) The author wishes to express his thanks to Theodor V. Ionescu, corresponding member of the Academy of the Rumanian People's Republic, for his suggestion to perform this study and for the substantial help granted in the course of his work.

REFERENCES

1. F. CIORĂSCU, Studii și cercetări de fizică, Acad. R.P.R., 1950, 1, 1-4, 127.
2. APPLETON, CHAPMANN, Proc. Phys. Soc. Lond., 1932, 44, 246.
3. B. DAVYDOV, Phys. Zeits. d. Sowjetunion, 1937, 12, 269.
4. H. BECK, Z. f. Phys., 1935, 97, 355.
5. J. TÓWSEND, Phil. Mag., 1932, 13, 745.
6. G. JARNOLD, Phil. Mag., 1933, 15, 924.
7. M. DRUYVESTEYN, F. PENNING, Rev. Mod. Phys., 1940, 12, 787.
8. E. BRÜCKE, Ann. der Phys., 1926, 81, 537; 1927, 82, 912.
9. C. NORMAND, Phys. Rev., 1930, 35, 1217.
10. C. RAMSAUER, R. KOLLATH, Ann. der Phys., 1929, 3, 536.

LA DISSOCIATION DE CERTAINS ALLIAGES Cu-Ni-Fe *)

(ÉTUDE À L'AIDE DES RAYONS X)

PAR

D. BALLY et C. MARIŞ

INTRODUCTION

L'étude de la structure des alliages Cu-Ni-Fe a conduit D. J. Bradley [1] à la découverte d'un effet de diffraction anomal, qui apparaît dans le cas des alliages Cu-Ni-Fe. Ces alliages ont une structure monophasée à une température supérieure à 800°C (structure cubique à faces centrées), et à des températures inférieures, leur état d'équilibre comprend deux phases à structures analogues — cubes à faces centrées.

A 650° C, le traitement isothermique conduit à l'apparition de satellites répartis autour des franges de diffraction. Pour expliquer ce phénomène, Bradley suppose qu'au cours du traitement isothermique apparaît un état intermédiaire constitué par deux structures tétraogonales, ayant le même paramètre réticulaire a , mais des rapports $\frac{c}{a}$ différents se rapprochant de l'unité.

V. Daniel et H. Lipson [2], en continuant l'étude de la transformation de structure qui a lieu pendant le traitement isothermique de cet alliage, ont proposé un modèle simple pour l'interprétation de l'effet de diffraction en question. D'après ce modèle, le traitement isothermique conduirait à une variation sinusoïdale du paramètre réticulaire de la structure cristalline initiale. Le calcul fait pour le cas monodimensionnel et généralisé, en l'appliquant au cas tridimensionnel, fournit une bonne approximation par rapport au calcul théorique rigoureux fait par Dehlinger [3] et Kochendörfer [4] et qui permet de prévoir l'apparition des satellites dont les intensités doivent diminuer en même temps que l'ordre de diffraction du maximum principal autour duquel ils sont répartis.

*) Ce travail a été présenté au Congrès de l'Union Internationale de cristallographie qui a eu lieu à Montréal du 10 au 19 juillet 1957. Un résumé de ce travail a paru dans les « Acta Crystallographica », 1957, t. 10, N° 12, p. 772—774.

Le modèle ci-dessus a été suffisant pour fournir une bonne interprétation en ce qui concerne la position des satellites. Quant à leur intensité, ce n'est qu'après l'introduction d'une correction pour l'extinction que l'interprétation du phénomène est devenue possible.

Ultérieurement, M. E. Hargreaves [5] a développé le modèle proposé par V. Daniel et H. Lipson. Au lieu de la modulation du paramètre réticulaire dans la totalité du volume du cristal, on suppose l'existence de centres de déformation, régulièrement distribués dans le volume du cristal et ayant une forme symétrique. On suppose implicitement que leur apparition ne modifie pas le volume du cristal. Afin de vérifier ses conclusions théoriques, Hargreaves continua l'étude des alliages Cu-Ni-Fe dans des conditions expérimentales plus favorables.

L'hypothèse de la symétrie des centres de déformation simplifie les relations obtenues pour les valeurs des intensités des franges de diffraction et des satellites. Malgré ceci, cette hypothèse ne semble pas adéquate. C'est pourquoi, nous nous sommes proposé de faire le calcul des intensités des franges de diffraction et des satellites en renonçant à cette hypothèse [6].

C'est l'exposé des résultats théoriques obtenus et de l'étude expérimentale de la structure des alliages Cu-Ni-Fe qui fait l'objet du présent travail.

INTERPRÉTATION THÉORIQUE DU PHÉNOMÈNE

L'apparition de la structure intermédiaire dans certains alliages Cu-Ni-Fe, soumis à un traitement isothermique à une température telle que l'état d'équilibre soit caractérisé par deux réseaux cristallins, peut être expliquée en admettant qu'au début de ce traitement apparaissent, dans le réseau cristallin initial, des zones de concentration voisine de celle des phases solides caractérisant l'état d'équilibre. La continuation du traitement isothermique conduit à l'expansion de ces zones et à la variation de leur concentration, ce qui détermine ensuite l'apparition des centres de cristallisation des nouvelles phases, dont le réseau cristallin est indépendant.

L'existence de zones de concentration différente dans le réseau cristallin aboutit à sa déformation. Les travaux de V. Daniel et H. Lipson et de A. H. Geisler et I. B. Newkirk sur les alliages Cu-Ni-Fe [7] permettent de conclure que les directions de déformation du réseau cristallin initial coïncident avec les directions des axes du cube.

Soient a , a_1 et a_2 , respectivement, les paramètres réticulaires de la structure cristalline initiale et des structures cristallines correspondant à l'état d'équilibre. On constate expérimentalement que le paramètre réticulaire de la structure initiale a une valeur comprise entre les paramètres réticulaires des structures engendrées au cours du processus de dissociation, dans le cas d'alliages où l'on observe la présence de structures transitoires; par conséquent $a_2 < a < a_1$.

En admettant que, dès le début du traitement isothermique, apparaissent dans le réseau cristallin initial des zones dont la concentration

correspond à celle des structures résultant du processus de dissociation, la déformation du réseau cristallin doit être fonction des différences $a_1 - a$ et $a - a_2$.

Nous évaluerons les amplitudes et les intensités des maxima de diffraction, pour un réseau cristallin déformé de cette façon, en supposant que le volume total reste constant au cours de la déformation du réseau. Pour simplifier, nous traiterons d'abord le cas monodimensionnel et nous appliquerons ensuite les résultats obtenus au cas tridimensionnel.

Dans ce qui suit, nous utiliserons les notations employées par V. Daniel et H. Lipson, ainsi que par M. Hargreaves.

Nous considérerons donc une série de périodes a . Qa est la longueur des segments contenant un seul centre de déformation, dont la dimension est $a(k+1)x$, ou $k = \frac{a_1 - a}{a - a_2} = \frac{\alpha}{\beta}$.

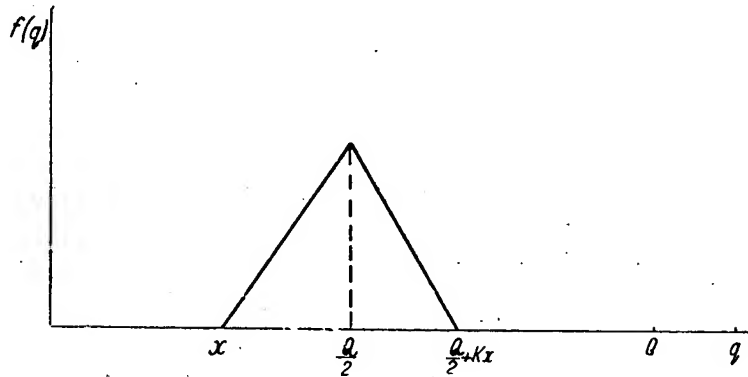


Fig. 1. — Déplacement des centres des atomes par rapport à la position géométrique idéale, pour la structure monodimensionnelle.

La dilatation du réseau sur une longueur de x intervalles et sa compression le long des kx intervalles suivants mène à la définition d'une fonction $f(q)$ de la déformation de la structure (fig. 1)

$$f(q) = \frac{\alpha x^2}{Q} (1 + k) + \frac{Q\beta}{2\pi^2} \sum_n (-1)^n \left[\frac{k(1 - \cos n\omega x) + (1 - \cos n\omega kx)}{n^2} \cos n\omega q + \frac{k \sin n\omega x - \sin n\omega kx}{n^2} \sin n\omega q \right], \quad (1)$$

où $\omega = \frac{2\pi}{Q}$. La relation (1) devient identique à celle obtenue par Hargreaves pour $k = 1$. La coordonnée d'un nœud quelconque du réseau sera, donc :

$$qa + f(q). \quad (2)$$

Le calcul des amplitudes relatives d'une telle structure conduit aux résultats suivants : une frange d'ordre l est accompagnée par un groupe de

satellites correspondant aux ordres $l \pm \frac{1}{Q}$, $l \pm \frac{2}{Q}$, leurs amplitudes relatives étant,

pour la frange fondamentale de l'ordre l :

$$J_0 \left[\frac{lQ\beta}{\pi a} \left(k(1 - \cos \omega x) + (1 - \cos \omega kx) \right) \right] \cdot J_0 \left[\frac{lQ\beta}{\pi a} \left(k \sin \omega x - \sin \omega kx \right) \right];$$

pour les satellites d'ordre $l \pm \frac{1}{Q}$:

$$J_0 \left[\frac{lQ\beta}{\pi a} \left(k \sin \omega x - \sin \omega kx \right) \right] \cdot J_1 \left[\frac{lQ\beta}{\pi a} \left(k(1 - \cos \omega x) + (1 - \cos \omega kx) \right) \right] \pm \\ \pm i J_0 \left[\frac{lQ\beta}{\pi a} \left(k(1 - \cos \omega x) + (1 - \cos \omega kx) \right) \right] \cdot J_1 \left[\frac{lQ\beta}{\pi a} \left(k \sin \omega x - \sin \omega kx \right) \right];$$

pour les satellites d'ordre $l \pm \frac{2}{Q}$:

$$J_0 \left[\frac{lQ\beta}{\pi a} \left(k(1 - \cos \omega x) + (1 - \cos \omega kx) \right) \right] \cdot J_2 \left[\frac{lQ\beta}{\pi a} \left(k \sin \omega x - \sin \omega kx \right) \right] - \\ - J_0 \left[\frac{lQ\beta}{\pi a} \left(k \sin \omega x - \sin \omega kx \right) \right] \cdot J_2 \left[\frac{lQ\beta}{\pi a} \left(k(1 - \cos \omega x) + (1 - \cos \omega kx) \right) \right],$$

où J_0 , J_1 , J_2 sont les fonctions de Bessel de 1^{re} espèce et d'ordre 0, 1 et 2.

Le résultat obtenu, sans modifier la forme de l'image de diffraction déduite des résultats acquis antérieurement, indique néanmoins une variation des amplitudes relatives, tant en ce qui concerne l'ordre de diffraction l , qu'en ce qui concerne le paramètre k qui caractérise la structure ayant subi une déformation.

Pour obtenir, sous une forme explicite, la manière dont l'intensité des satellites dépend des dimensions des centres de déformation, nous avons évalué les amplitudes relatives de la frange fondamentale et des satellites dans l'hypothèse que $f(q)/Qa \ll 1$. Une telle hypothèse est admissible puisque $f(q) < \alpha x$, quelle que soit la valeur de q , et que $x < Q$. Donc $\frac{f(q)}{Qa} < \frac{\alpha x}{Qa} < \frac{\alpha}{a}$. Les mesures donnent pour le rapport α/a une valeur ayant l'ordre de grandeur 10^{-3} , ce qui justifie l'hypothèse proposée.

Dans cette hypothèse, l'intensité des satellites, rapportée à l'intensité de la frange fondamentale, donne les relations suivantes:

$$\frac{I_{l \pm \frac{1}{Q}}}{I_l} = 2l^2 \frac{\alpha^2}{a^2} x^2; \quad \frac{I_{l \pm \frac{2}{Q}}}{I_l} = \frac{1}{4} l^2 \frac{\alpha^2}{a^2} x^2, \quad (3)$$

où $I_{l \pm \frac{1}{Q}}$, $I_{l \pm \frac{2}{Q}}$ et I_l représentent les intensités des satellites d'ordre $l \pm \frac{1}{Q}$, respectivement, $l \pm \frac{2}{Q}$, et de la frange fondamentale. La rela-

tion (3) indique une diminution de l'intensité relative des satellites avec leur éloignement de la frange fondamentale. Ceci découle également du mode d'interprétation donné par d'autres auteurs [2], [5].

Il est intéressant de noter le fait que le rapport $I_{l \pm \frac{2}{a}}/I_l$ est proportionnel au carré des dimensions relatives du centre de déformation et au rapport α/a , caractéristique de la structure cristalline donnée.

Le résultat obtenu pour le cas monodimensionnel peut être étendu au cas tridimensionnel, en admettant que dans le réseau cristallin initial apparaissent des centres de déformation de forme lamellaire à structure tétragonale, la direction de l'axe C coïncidant avec l'un des axes du cube. Le réseau inverse ayant la même structure cristalline et la répartition des maxima d'interférence d'un monocristal ont été étudiés par M. E. Hargreaves [5]. Dans le cas des images de diffraction produites par des polycristaux, où chaque maximum d'intensité correspond à une valeur $N = h^2 + k^2 + l^2$ donnée, on aura une série de paires de satellites. L'intensité des satellites du premier ordre, rapportée à l'intensité de la frange fondamentale, sera :

$$\frac{I}{I_0} = 2 N \frac{\alpha^2}{a^2} x^2. \quad (4)$$

MÉTHODE DE TRAVAIL

On a étudié quatre alliages du système Cu-Ni-Fe, dont la composition en pourcentage d'atomes est indiquée dans le tableau 1.

Tableau 1

Composition des alliages étudiés, exprimée en pour-cent d'atomes

N° de l'alliage	Composition atomique		
	Cu %	Fe %	Ni %
1	49,43	11,92	38,65
2	53,29	9,92	36,78
4	49,05	10,57	40,38
9	51,38	29,49	20,23

Dans le diagramme d'équilibre, les alliages 1 et 2 sont répartis dans le domaine où l'on suppose qu'il y a des états métastables ; les alliages 3 et 4 se trouvent au delà de ce domaine. Les alliages ont été préparés par fusion dans une atmosphère inerte.

Pour tous les alliages, on a préparé des surfaces polies, qui ont été examinées au microscope électronique en employant la méthode des répliques en collodion ombrées d'or. L'examen aux rayons X a été effectué dans une chambre de diffraction ayant un diamètre de 14 cm. On s'est servi d'un tube à rayons X à anode de cuivre, la radiation produite par le tube étant filtrée par un filtre de nickel.

Le processus de déformation du réseau cristallin a été réalisé en traitant les alliages à la température de 550° C pendant 129 heures. Les traitements ont été faits en enfermant les poudres dans des ampoules de quartz.

Pour déterminer les paramètres réticulaires de la structure diphasée correspondant à l'état d'équilibre, les alliages ont été traités pendant 172 heures à 600° C, ce qui, dans tous les cas, a eu pour résultat l'apparition nette de l'image de diffraction correspondante.

Pour évaluer la largeur des franges de diffraction on a employé la méthode de l'étalon. On a obtenu, pour chaque étape de l'étude et pour chaque alliage, deux images de diffraction : l'une pour l'alliage et l'autre pour un mélange de cuivre avec l'alliage étudié.

Puisque la structure cristalline du cuivre est analogue à celle des alliages étudiés (cubes à faces centrées) et que le paramètre réticulaire du cuivre ($a = 3,608 \text{ \AA}$) est voisin de celui des alliages, il s'ensuit que le cuivre est un bon étalon pour évaluer l'augmentation de la largeur des franges de diffraction des matériaux étudiés pendant le traitement isothermique.

RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES

1. Détermination des dimensions des centres de déformation]

Nous avons donné (tableau 2) les valeurs des constantes réticulaires des structures qui apparaissent après le processus isothermique (a_1 correspondant à la phase à teneur réduite en cuivre, a_2 correspondant à la phase plus riche en cuivre). Les valeurs de k pour les alliages étudiés sont indiquées dans la dernière colonne du tableau.

Tableau 2

Constantes réticulaires des solutions solides homogènes et des structures
apparaissant après le processus de dissociation $k = \frac{a_1 - a}{a - a_2}$

N° de l'alliage	a Å	a_1 Å	a_2 Å	k
1	3,579	3,589	3,567	0,833
2	3,581	3,591	3,569	0,833
4	3,575	3,586	3,563	0,916
9	3,589	3,593	3,575	0,286

Le traitement thermique à 550° C a pour résultat, dans tous les cas, la modification de l'image de diffraction. Les maxima de diffraction sont encadrés par une paire de satellites. Ainsi qu'il résulte des travaux mentionnés ci-dessus [3], [5], leur intensité diminue en même temps que l'ordre de la frange fondamentale. Pour évaluer les dimensions des centres de déformation, nous avons déterminé le rapport des intensités des satel-

lites et de la frange fondamentale pour des durées de traitement variant de 15 à 40 heures. Le mécanisme de la déformation du réseau cristallin reste le même dans les quatre cas étudiés, le processus étant simplement décalé dans le temps, en fonction de la composition des alliages. C'est ainsi que, pour les alliages 1 et 4, situés tous les deux dans la région des états métastables du diagramme Cu-Ni-Fe, et pour l'alliage 9, situé au delà de cette région, la durée du traitement a varié, selon l'alliage, entre 60 et 130 heures et dans les limites indiquées ci-dessus. Dans le cas de l'alliage 2, situé dans la région métastable, la durée du traitement a varié entre 10 et 50 heures.

Le tableau 3 donne les valeurs de α calculées au moyen de la formule (3) en employant les valeurs du réseau indiquées dans le tableau 2 et le résultat des mesures des intensités des satellites et des franges fondamentales pour les franges (331) et (420). Remarquons que les valeurs de α , calculées avec les données des franges de diffraction de différents ordres, coïncident pratiquement avec les valeurs mesurées. Ce résultat démontre qu'une correction pour l'extinction n'est pas nécessaire, puisque le rapport $\frac{I}{NI_0}$ demeure constant quand N varie.

La figure 2 montre comment α dépend de la durée du traitement. Dans tous les cas la dépendance est linéaire, puisqu'elle indique un accroissement constant des centres de déformation, pendant la période où la cohérence du réseau initial est conservée. Ce résultat est bien intéressant

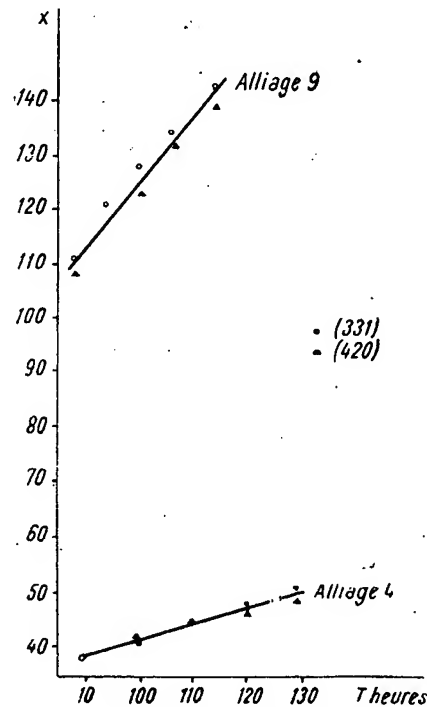


Fig. 2. — Variation des dimensions relatives α du centre de la déformation en fonction de la durée du traitement isothermique à 550°C.

Tableau 3

Valeurs de α calculées suivant la formule (3), en utilisant les données expérimentales relatives aux franges (331) et (420)

Alliage 1			Alliage 2		
T heures	α (331)	α (420)	T heures	α (331)	α (420)
62	40	40	10	41	38
72	43	44	20	46	43
82	47	48	30	50	47
92	50	51	40	53	51
102	53	54	50	57	54

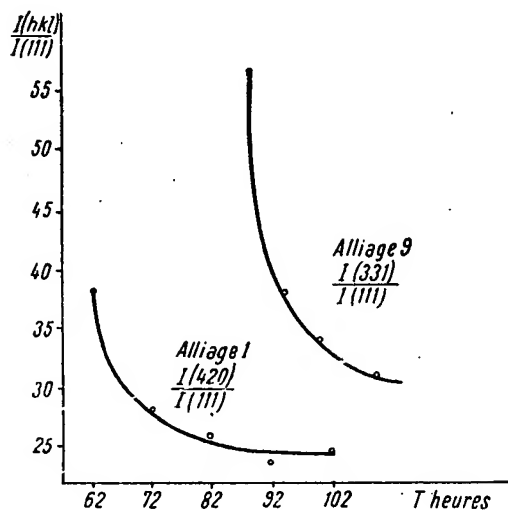
puisqu'il peut offrir une explication de la variation des propriétés magnétiques de ces alliages, en fonction de la durée du traitement. (voir les paragraphes suivants).

2. Etude de l'intensité des maxima de diffraction

L'apparition des centres de déformation et leur expansion pendant la période de conservation de la cohérence du réseau cristallin initial ont pour résultat l'affaiblissement des intensités des principaux maxima de diffraction. Le mécanisme proposé pour expliquer le processus de la déformation nous conduit à envisager un déplacement des atomes dans certaines régions du réseau cristallin, par rapport à leurs positions initiales. Ce déplacement suggère l'existence de tensions du 3^e ordre, identiques à celles qui apparaissent dans le réseau cristallin dans le cas de sa déformation plastique. En ce qui concerne ces dernières déformations, on admet que la variation des intensités des franges de diffraction en fonction du degré de déformation est donnée par le facteur $e^{-2M'}$, analogue au facteur température,

où $M' = 8 \pi^2 \bar{u}^2 \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$. Dans l'expression de M' , θ est l'angle de réflexion, λ la longueur d'onde de la radiation réfléchie et \bar{u}^2 le déplacement moyen quadratique de l'atome, par rapport à la position d'équilibre, produit par la déformation du cristal.

Fig. 3. — Variation du rapport $\frac{I_{(420)}}{I_{(111)}}$ et $\frac{I_{(331)}}{I_{(111)}}$ pendant le traitement isothermique à 550°C.



de l'atome, par rapport à la position d'équilibre, produit par la déformation du cristal.

En étudiant les variations d'intensité des maxima de diffraction qui apparaissent au cours du processus de déformation plastique, Ilina, Kritzkaïa et Kourdimov [8] ont déterminé les valeurs des déplacements moyens des atomes dans le réseau cristallin en partant de l'hypothèse ci-dessus et en négligeant l'effet dû à la variation de la température caractéristique du réseau.

Les résultats obtenus démontrent, en effet, que cette manière d'envisager la variation des intensités comme une fonction du degré de déformation est correcte.

Dans la figure 3 sont tracées les courbes $\frac{I_{(420)}}{I_{(111)}}$ et $\frac{I_{(331)}}{I_{(111)}}$, en fonction de la durée du traitement, pour les alliages 1 et 9. Des courbes analogues ont été obtenues pour tous les cas étudiés.

En admettant que la température caractéristique de l'alliage reste constante pendant la période où l'apparition de centres de déformation n'implique pas la perte de la cohésion du réseau cristallin, la dépendance des intensités relatives de la durée du traitement justifie l'introduction d'un facteur de déformation, identique à celui de la température.

L'évaluation des rapports $\frac{I'_{h'k'l'}}{I'_{hkl}} \bigg/ \frac{I_{h'k'l'}}{I_{hkl}}$ — où l'on a noté par I' les intensités des maxima de diffraction de l'alliage déformé et par I les intensités des maxima de l'alliage non déformé — permet de calculer le déplacement moyen des atomes par rapport à la position idéale, dans l'hypothèse que les températures caractéristiques resteraient constantes. Les valeurs calculées de cette façon pour l'alliage 1, en utilisant les valeurs des intensités des franges (420) et (331) rapportées à celles des franges (111), conduisent à des valeurs comprises entre 0,2 et 0,3 Å pour $\sqrt{u^2}$, selon la durée du traitement. L'évaluation du déplacement moyen, par l'utilisation des résultats obtenus en appliquant la formule (1), donne des résultats compris entre les mêmes valeurs, ce qui pourrait donc être considéré comme une vérification des relations employées pour déterminer les dimensions des centres de déformation.

3. Largeur des maxima de diffraction

Pour déterminer la largeur des maxima de diffraction, nous avons employé la méthode proposée par Lissak [9]. Pour les valeurs du rapport B/b — où B est la largeur de la frange étudiée et b la largeur de la frange de l'étalon, comprise entre 1,5 et 2 — l'erreur faite dans la détermination de la largeur réelle de la frange de diffraction β est très petite pourvu que β soit déterminé par la relation : $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$. Les courbes $\frac{\Delta\beta}{\beta} = f\left(\frac{B}{b}\right)$ mentionnées dans cette étude indiquent pour $1,5 < \frac{B}{b} < 2$ des erreurs allant jusqu'à 20 %, si le calcul est fait suivant la relation rappelée ci-dessus, mais pouvant atteindre 20—40 %, si l'on emploie la relation $\beta = B - b$. Il est évident que les observations mentionnées ne sont valables que si les mesures sont faites avec la même précision pour la frange à étudier et pour la frange étalon.

Les mesures faites pour les franges (311), pour lesquelles le rapport B/b est compris entre 1,5 et 2, conduisent, si l'on emploie la relation mentionnée, à un accroissement de β avec la durée du traitement à 550° C. Les valeurs de β pour les alliages étudiés se trouvent dans le tableau 4.

Tableau 4
Largeur des franges (311) des alliages 3 et 4 au cours des différentes étapes du processus de dissociation

Alliage 1		Alliage 2	
T heures	β (311) _{mm}	T heures	β (311) _{mm}
0	0,2	0	0,2
20	0,3	90	0,3
30	0,4	110	0,4
50	0,5	129	0,5

Puisque l'emploi de la méthode de l'étalon permet d'éliminer les facteurs géométriques contribuant à l'élargissement des franges de diffraction, le phénomène observé peut être attribué à l'existence de tensions du 2^e ordre, apparaissant dans le réseau cristallin au cours du processus de déformation, à la présence des centres de déformation, dont les dimensions sont dans tous les cas inférieures à 10^{-5} cm, ainsi qu'on l'a montré aux paragraphes précédents, et, enfin, à la présence des satellites dans le voisinage immédiat des maxima de diffraction.

Nous pensons que la séparation des trois facteurs que nous venons de mentionner pourrait conduire à des résultats intéressants.

4. Observation au microscope électronique

L'examen de la structure des alliages Cu-Ni-Fe au microscope électronique a été effectué avec le concours de N. Croitoru et I. Teodorescu. Dans tous les cas étudiés, le traitement thermique à 1 000° C a conduit à l'apparition d'une structure cristalline monophasée. Quoique la durée du traitement ait été prolongée jusqu'à 500 heures, l'homogénéisation de la concentration n'a pas pu être observée dans la solution solide. Les images des surfaces, agrandies 30 000 fois, indiquent la présence de régions non homogènes, dont les dimensions sont de l'ordre de 10^{-5} cm (fig. 4 a).

Le traitement isothermique à 550° C aboutit, dans tous les cas, à l'apparition de la structure diphasée. La forme lamellaire des cristallites des nouvelles phases, apparue après la rupture du réseau cristallin initial, peut être observée dans la figure 4 b. L'apparition de la structure lamellaire confirme l'hypothèse faite au sujet du mécanisme du processus de dissociation qui a lieu dans les solutions solides de certains alliages du système Cu-Ni-Fe.

5. Propriétés magnétiques

L'examen préliminaire des propriétés magnétiques des alliages soumis à l'étude, faite avec le concours de A. Glodeanu, a conduit à un résultat très intéressant en ce qui concerne la corrélation entre les variations du champ coercitif et les modifications de la structure cristalline. Ainsi, la mesure du champ coercitif des alliages après traitement à 1 000° C donne des valeurs inférieures à 1 Oe pour tous les alliages étudiés. L'existence des domaines de dimension 10^{-5} cm présentant des fluctuations de la concentration n'influe pas sur la valeur du champ coercitif. Le traitement isothermique à 550° C produit, dans tous les cas étudiés, un accroissement du champ coercitif. L'intervalle de temps pendant lequel on a pu déterminer la croissance linéaire, avec la durée du traitement, des dimensions des centres de déformation, est compris dans l'intervalle de temps où le champ coercitif croît linéairement avec la durée du traitement. Dans cet intervalle, le champ coercitif augmente de 10 Oe jusqu'à des valeurs

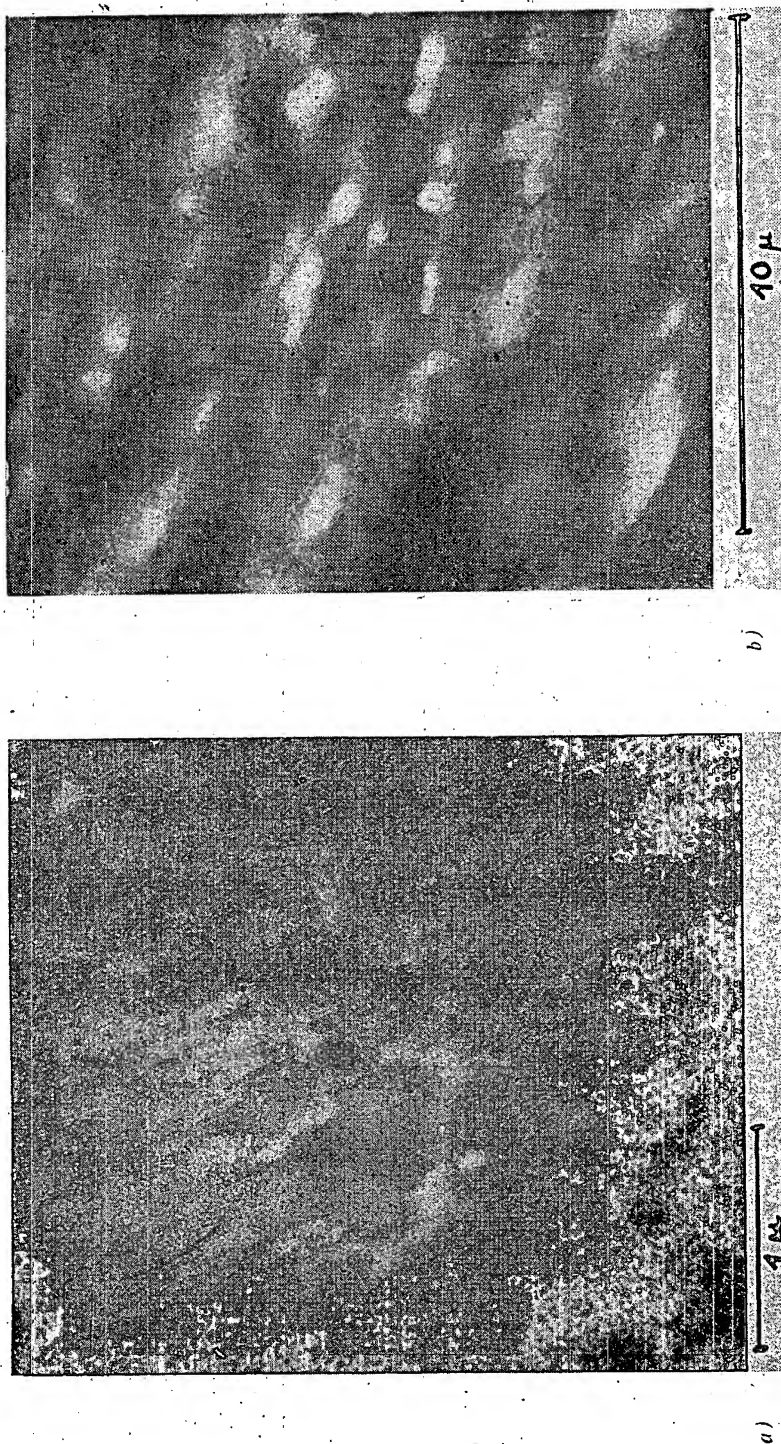


Fig. 4. — Structure des alliages :

a) alliage 2. Après un traitement de 100 heures à 1 000° C (30 000 ×).

b) alliage 2. Après un traitement de 500 heures à 650° C (6 000 ×).

comprises entre 100 et 200 Oe, selon la composition de l'alliage. En continuant le traitement thermique, l'accroissement du champ coercitif devient sensiblement plus lent. En effet, dans les 200 heures de traitement suivantes, les valeurs du champ coercitif ne dépassent, dans aucun des cas étudiés, 400 Oe.

Le résultat obtenu justifie l'hypothèse que ce sont surtout les déformations du réseau cristallin, identiques aux déformations du 3^e ordre, apparaissant au cours du processus de la déformation plastique, qui influent sur l'accroissement du champ coercitif.

CONCLUSIONS

L'étude des images de diffraction de certains alliages Cu-Ni-Fe soumis à un traitement isothermique à 550° C suggère l'hypothèse d'un mécanisme de la déformation du réseau cristallin, identique à celui proposé par Hargreaves.

L'introduction de l'hypothèse de l'asymétrie des centres de déformation découle de l'utilisation conséquente du modèle proposé pour la déformation, et conduit à une relation simple entre la dimension du centre de la déformation et le rapport des intensités des satellites et des franges fondamentales.

La concordance des résultats obtenus d'un côté par l'emploi de cette relation et de l'autre par l'évaluation du facteur de déformation qui modifie les intensités relatives des maxima de diffraction constitue une vérification des relations employées pour le calcul. Toutefois, en tenant compte de la possibilité d'erreurs dues à la dispersion relativement petite de la chambre de diffraction employée et à l'impossibilité de réaliser le monochromatisme du rayonnement incident, les résultats obtenus ne peuvent constituer qu'une vérification qualitative des relations obtenues.

Cependant, nous pensons que la variation linéaire des dimensions des centres de déformation au cours du traitement isothermique, présentée par tous les alliages, d'après les nombreuses mesures effectuées, constitue un résultat digne d'être relevé.

La concordance des résultats obtenus pour les maxima de diffraction de différents ordres, donc l'élimination de la nécessité d'introduire un facteur d'extinction, justifie, à notre avis, la correction apportée au mécanisme de déformation du réseau cristallin.

En outre, le comportement identique du champ coercitif, dans un certain intervalle de temps, et la variation avec la durée du traitement isothermique de la dimension des centres de déformation, suggèrent une explication simple, bien que partielle, du phénomène d'accroissement du champ coercitif dans divers alliages.

Nous exprimons ici nos vifs remerciements au professeur Horia Hulubei pour ses précieux conseils et à Elena Iliescu pour le concours prêté à l'exécution de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

1. D. J. BRADLEY, Proc. Phys. Soc. Lond., 1940, **52**, 80.
2. V. DANIEL, H. LIPSON, Proc. Roy. Soc., 1943, A **181**, 368 ; 1944, A **182**, 378.
3. U. DEHLINGER, Z. Kristallogr., 1927, **65**, 615.
4. D. KOCHENDORFER, Z. Kristallogr., 1939, **101**, 149.
5. M. E. HARGREAVES, Acta Cryst., 1951, **4**, 301.
6. Д. БАЛЛИ, М. Ж. ЗАХАРОВА, Доклады Академии Наук СССР, 1954, **96**, 3, 453.
7. A. H. GEISLER, J. B. NEWKIRK, Trans. Amer. Inst. Min. (Metall) Engrs., 1949, **180**, 101.
8. В. Ж. ИЛИНА, В. К. КРИЦКАЯ, Г. В. КУРДЮМОВ, *Проблемы металловедения и физики металлов*, Москва, 1951, 222.
9. Л. Ж. ЛИСАК, Вопросы физики металлов и металловедения, Киев, 1955, **6**, 40.

*Laboratoire de Rayons X
de l'Institut de Physique Atomique
de Bucarest*

В. МЕРЧА, Ж. МЕРЧА и И. УРСУ

ВИСКОЗИМЕТР С ВРАЩАЮЩИМСЯ ДИСКОМ

При исследованиях разделения газов, произведенных в нашей лаборатории, был поставлен вопрос о непрерывном анализе газов в диффузионных сепараторах. Одним из подходящих для этого методов являлось непрерывное измерение вязкости газовой смеси.

Коэффициент вязкости является величиной, характерной для каждого газа или газовой смеси, и анализ таковых смесей, основанный на измерении вязкости, является вполне возможным, а следовательно, возможно и прослеживание физических или химических процессов.

Наиболее распространенные методы измерения вязкости газов могут быть разделены на три категории, а именно:

- методы, использующие прохождение газов;
- наблюдение затухания некоторых колебаний;
- приведение в действие посредством двигателя некоторой подвижной системы (системы коаксиальных цилиндров).

Вискозиметр, созданный для указанной цели, должен удовлетворять следующим условиям:

1. Ввиду того что процесс разделения путем диффузии непрерывен, анализ получающихся продуктов должен быть также непрерывным. Он должен быть одновременно и быстрым, чтобы позволить немедленную регистрацию любого изменения в сепараторе.

2. Необходимо, чтобы измерения не зависели от расхода газа, проходящего через прибор.

3. Чувствительность и точность измерений должна быть достаточно велика и регулируема.

Учитывая эти требования, приходим к выводу, что вискозиметры первых двух типов не являются подходящими. У третьего типа, хотя принцип удовлетворяет указанным требованиям, часто применяемая в лабораторных измерениях система коаксиальных цилиндров не является подходящей по разным причинам. Для хорошей воспроизводимости необходима совершенная центровка цилиндров, что трудно

осуществить. Кроме того, регулировка аппарата для различных чувствительностей путем увеличения или уменьшения общего кольцевого пространства является затруднительной, и приборы, сконструированные по этому принципу, являются хрупкими и применяются лишь в лаборатории.

В результате возникла необходимость разработки вискозиметра для газов, основанного на аналогичном принципе, позволяющего непрерывное измерение вязкости, быстрый анализ газовых смесей и не обладающего вышеуказанными недостатками.

Такой прибор можно представить себе состоящим из двух плоских и параллельных круглых дисков, расположенных один против другого, из которых один вращается с постоянной угловой скоростью вокруг неподвижной оси, а другой подвешен над первым при помощи крутильной нити или подвеса с осью и винтовой пружины. Второй диск увлекается первым благодаря вязкому трению газа между дисками.

Если R — радиус дисков, b — их расстояние, η — вязкость газа и C — постоянная кручения нити или пружины, то легко вывести, что угол, на который поворачивается неподвижный диск из положения покоя, равен $\alpha = \frac{\pi R^4}{2 b C} \eta$.

Таким образом видно, что для данной системы вращающийся диск приводится в движение моментом пары, зависящим лишь от вязкости газа и от расстояния между указанными двумя дисками. Сравнительно небольшие изменения этого расстояния дают возможность получить большие изменения момента, а следовательно, и значительные изменения чувствительности.

С другой стороны, благодаря центробежной силе, в центре дисков происходит депрессия, выражаемая

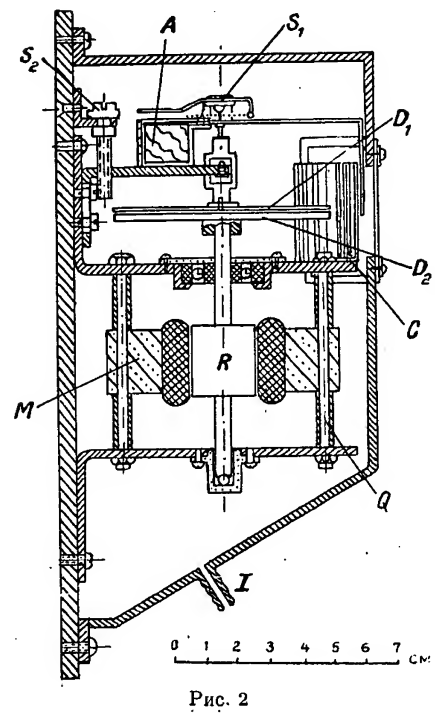
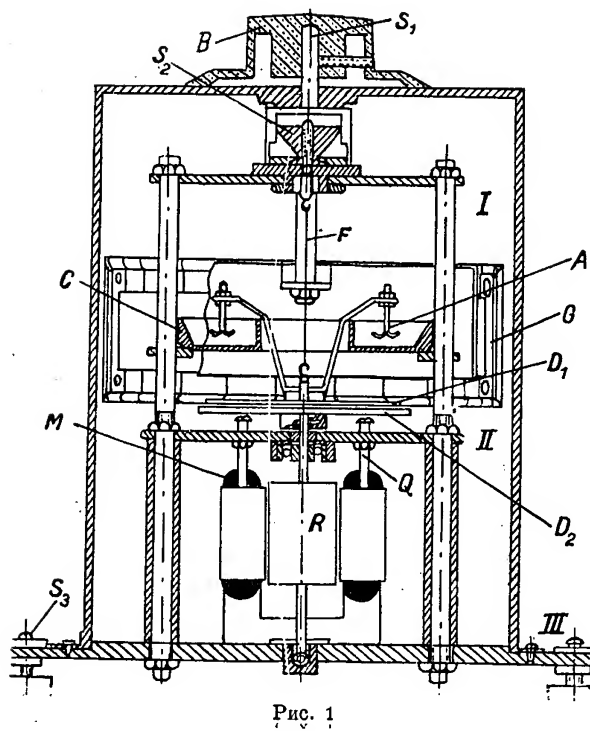
$$p' = p_a - p_e = p_a \frac{R^2 \omega^2 \rho}{8},$$

где p_a — атмосферное давление, p_e — эффективное давление у центра дисков, ω — угловая скорость и ρ — плотность газа. Из-за этой депрессии система стремится к автоколебаниям и поэтому диск нуждается в поперечной амортизации.

Незначительное децентрирование диска не вызывает серьезных пертурбаций вращающегося момента, подобных случаю коаксиальных цилиндров, при условии, что диски остаются параллельными.

Экспериментальное осуществление. На основании изложенного принципа построены два прибора — один лабораторный (рис. 1), а другой как пультный прибор (рис. 2).

Основная часть прибора состоит из двух параллельных дисков (рис. 1). Подвижной диск D_1 изготовлен из листа алюминия толщиной в 1 мм и имеет диаметр 60 мм. Диск двигателя D_2 изготовлен из листа алюминия толщиной в 2 мм и имеет диаметр 65 мм. Диск D_1 подвешен на крутильной ленте из фосфористой бронзы, F , $0,6 \times 0,015$ мм и приблизительно 50 мм длины. Регулировка диска D_1 производится системой винтов, прикрепленной к платформе I. Квадратный бесконечный винт



S_2 дает возможность поднятия и опускания D_1 , а следовательно, и изменения расстояния b между пластинками. При помощи винта S_1 устанавливается нулевое положение прибора или же сообщается начальный крутильный момент подвижной системе для получения более широкой области измерения.

Для амортизации вращательных и поперечных колебаний применяется амортизатор с жидкостью. Он состоит из круглого металлического кювета C , жестко прикрепленного к стержням, поддерживающим платформу I , и из круглого поплавка A , изготовленного из тонкого листа спрессованной латуни. При помощи двух стержней поплавков прикреплен к диску D_1 . С подвижным диском жестко связана и стрелка с двумя винтиками, дающими возможность приведения дисков в параллельное положение. Стрелка движется перед полукруговой шкалой G , с делениями от 0—120. Шкала прикреплена при помощи стержня также к платформе I .

Диск-двигатель D_2 приводится в движение патефонным мотором M с 1450 об./мин. Во избежание свободного движения по вертикали, т. е. децентрировки, а также и для уменьшения трения, в верхней части ось двигателя установлена на шарикоподшипниках, а в нижней части опирается на шарик. Мотор установлен между платформой II и пластиной основания III при помощи четырех винтов Q .

Прибор защищен снаружи цилиндрической металлической коробкой. Впереди шкалы имеется отверстие, позволяющее читать показания прибора. Ввод и вывод газа производится при помощи двух трубок, проведенных через основание пластины III прибора; газонепроницаемость осуществляется при помощи прокладок.

Пультный прибор (рис. 2) имеет аналогичную конструкцию. Однако он прикреплен к вертикальной пластинке и отличается от лабораторного прибора системой подвеса и амортизацией подвижного диска. Подвес осуществляется при помощи подвижной оси, вращающейся вертикально и снабженной спиральной пружиной, а в качестве амортизатора применяется воздушный амортизатор. Изменение расстояния b осуществляется при помощи вертикального винта S_2 , а регулировка нулевого положения — при помощи рычага S_1 . Прибор защищен латунной рубашкой с отверстием для чтения показаний. Питание производится через трубки, введенные в защитную крышку.

Измерение этими приборами осуществляется следующим образом:

Во-первых, обеспечивается горизонтальное положение прибора. Для первого прибора это осуществляется установкой винтов S_3 , для второго — прикреплением к вертикальной плоской стенке. Регулируется и проверяется параллельность дисков; устанавливается расстояние между ними таким образом, чтобы для наиболее вязкого газа отклонение было бы максимальным, а для наименее вязкого — находилось бы у нулевого положения. Если необходимо, диску придается добавочный крутильный момент путем вращения ручки B , укрепленной на винте S_1 ; очевидно, что в этом случае нулевое положение стрелки получается путем блокировки движения подвижной системы у нулевого положения. Вводится анализируемая газовая смесь и пускается дви-

гатель. Через несколько мгновений стрелка показывает на шкале отклонение подвижного диска. Из эталонных кривых легко выводится вязкость газовой смеси.

Градуировка прибора производилась при помощи следующих бинарных смесей: $\text{CH}_4 - \text{H}_2$, $\text{CH}_4 - \text{O}_2$, $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$, $\text{CH}_4 - \text{воздух}$.

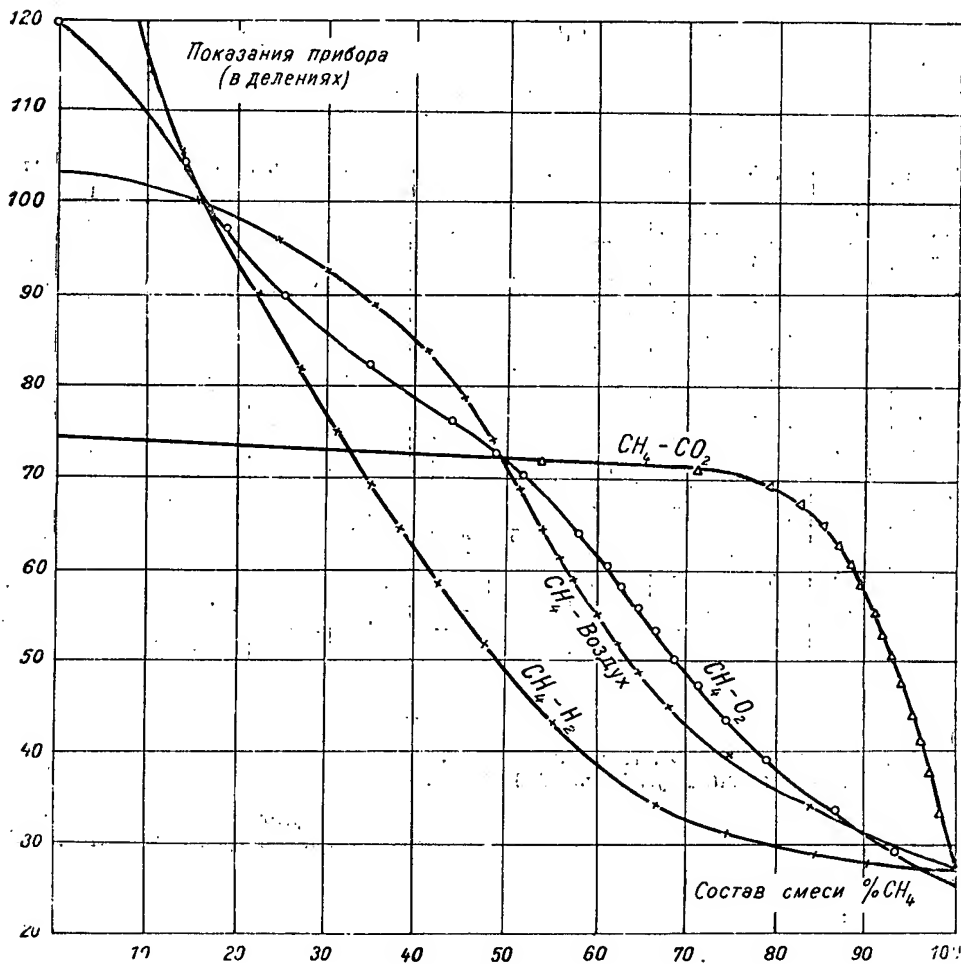


Рис. 3

Опытные данные приведены в таблице и представлены графически на рис. 3.

Измерения показали хорошую воспроизводимость для чистых газов. Одновременно работа велась в достаточно большом диапазоне расходов (0,2—5 л/мин), причем установлена требуемая независимость. Проверена регулируемая чувствительность, достигавшая точности 1—2%.

Прибор применялся для продолжительных непрерывных измерений, причем показания сопоставлялись с показаниями прибора для анализа состава смеси, основанного на измерении теплопроводности.

Итак, очевидно, что требуемые условия выполнены. Осуществленный прибор является выгодным как для лаборатории, так и для промышленности; там, где необходимы непрерывные анализы бинарных смесей. Прибор может быть приспособлен и для автоматической записи или телеуправления.

Таблица

% CH ₄	% H ₂	ⁿ Дел.	% CH ₄	% O ₂	ⁿ Дел.	% CH ₄	% Возд.	ⁿ Дел.	% CH ₄	% CO ₂	ⁿ Дел.
10	—	26	100	—	26	10	—	26	10	—	26
85	15	28,5	93	7	29	4,2	15,8	34	98,5	1,5	33,5
74,4	25,6	31	87	13	33,5	75,1	24,9	40	97,2	2,8	38
66,6	33,4	34,5	78,5	21,5	39,5	68,2	31,8	44,7	96	4	41,1
60,3	39,7	38	74	26	44	65,1	34,9	48,7	95	5	43,9
55,5	44,5	43	71,5	28,5	47	62,5	37,4	52	94	6	47,2
51,5	48,5	48	68,5	31,5	50,5	60,3	39,7	55	92,5	7,5	50,5
48	52	52	66,5	33,5	54	57	43	59,5	91,4	8,6	53,4
44,7	55,3	55,5	64	36	56	56	44	61,5	90,7	9,3	55,3
42,3	57,7	59	62,5	37,5	58	54,4	45,6	64	89	11	59,1
41	59	61	61	39	61	51,8	48,2	69	87,8	12,2	61,2
38	62	65	58	42	64	48,7	51,3	74	86,4	13,6	63
34,9	65,1	69	48,5	51,5	73	45	55	79	84,8	15,2	65,5
31,3	68,7	75	34	66	82,5	41,2	58,2	84,5	82,5	17,5	67,8
27,2	72,8	82	25	75	89	35,5	64,5	89	78,6	21,4	69,1
21,9	78,1	90	18,5	81,5	98,5	26,0	74	95	71,4	28,6	70,8
14	86	104	13,5	86,5	104	16,0	84	100	53,5	46,5	72
10	90	119,5	—	100	120	—	100	104	50,4	49,6	73
									—	100	74,2

ЛИТЕРАТУРА

1. L. GILCHRIST, Phys. Rev., 1913, 1, 124.
2. A. HARRINGTON, Phys. Rev., 1916, 8, 738.

Доложено Институту
атомной физики, 29.XII.1956

PARAMAGNETISCHE EFFEKTE BEI DER ZÄHEN STRÖMUNG VON SAUERSTOFF-GASGEMISCHEN IM MAGNETISCHEN FELD UND IHRE ANWENDUNG BEI DER UNTERSUCHUNG VON GASEN

VON

ION-URSU

Die paramagnetischen Effekte, welche bei der zähen Strömung des Sauerstoffes, unter dem Einfluß eines magnetischen Feldes entstehen, wurden von H. Engelhardt und H. Sack 1931 [1], [2] festgestellt und von M. Trautz [3], H. Senftleben [4] und H. Rein [5] weiter untersucht.

Es wurde beobachtet, daß die Zähigkeit des gasförmigen Sauerstoffes abnimmt, wenn die Strömung im Beisein eines magnetischen Feldes vor sich geht und daß diese Veränderung, die bei starken Feldern zu einer Sättigung gelangt, ungefähr 0,6% vom Absolutwert der Zähigkeit darstellt.

Die Anwesenheit fremder Moleküle (Stickstoff, Kohlendioxid) verringert die Zähigkeitsänderung des Sauerstoffes im magnetischen Feld.

In einer vorigen Arbeit [6] erhielten wir bei der Untersuchung der magnetischen Zähigkeitsveränderung des Sauerstoffes und der Luft in zylindrischen Kapillaren und porösen Stoffen, die Abhängigkeit dieses Effektes vom Durchmesser der verwendeten Kapillaren und von der Natur des porösen Stoffes. Wir konnten feststellen, daß die magnetische Veränderung der Sauerstoffzähigkeit ($\epsilon = -\frac{\Delta\eta}{\eta}$) größer ($62 \cdot 10^4 \epsilon$) für Kapillaren mit großem Durchmesser (620μ) und kleiner ($33 \cdot 10^4 \epsilon$) für solche mit kleinem Durchmesser (210μ) ist.

Bei der Strömung der Luft, im Beisein eines magnetischen Feldes, durch Kapillaren und poröse Stoffe derselben Kennwerte wie im Falle des Sauerstoffes, erhielten wir fünf mal kleinere Zähigkeitsänderungen im Vergleich zu denen des Sauerstoffes (Konzentration des Sauerstoffes in der Luft beträgt 20,6%). Die Abhängigkeit der magnetischen Zähigkeits-

änderung des Gasgemisches, von der Sauerstoffkonzentration, veranlaßte uns die paramagnetischen Effekte, welche bei der Zähigkeitsströmung von Gasgemischen entstehen, zur magnetischen Gasanalyse zu verwenden.

Diese Untersuchungen sind nicht nur bei einer laufenden Gasanalyse auf magnetischem Wege von Bedeutung, sondern auch zur Untersuchung des Magnetisierungsvorgangs der Gase und ihrer Hochdruckströmung (zähe Strömung). Deshalb unternahmen wir, gestützt auf unsere Ergebnisse über die Strömung des Sauerstoffes und der Luft durch Kapillare und poröse Stoffe, im Beisein eines magnetischen Feldes, mit Hilfe unserer Versuchsanordnung, eine eingehende Untersuchung des Einflusses, den das Vorhandensein von Fremdmolekülen (CH_4 , H_2) auf die magnetische Zähigkeitsänderung ausübt.

In dieser Arbeit geben wir die Untersuchungsergebnisse der magnetischen Zähigkeitsänderung der Gasgemische Sauerstoff-Wasserstoff und Sauerstoff-Methan, beim Durchgang durch zylindrische Kapillare und poröse Stoffe, für 40 und 80 % Sauerstoff, bei verschiedenen magnetischen Feldstärken.

EXPERIMENTELLE METHODE. APPARATUR

Die experimentellen Methoden die bis jetzt [5] zur Messung der magnetischen Zähigkeitsänderung der Gasgemische mit Sauerstoff verwendet wurden, beruhen auf Methoden, die eine, einer Wheatstoneschen

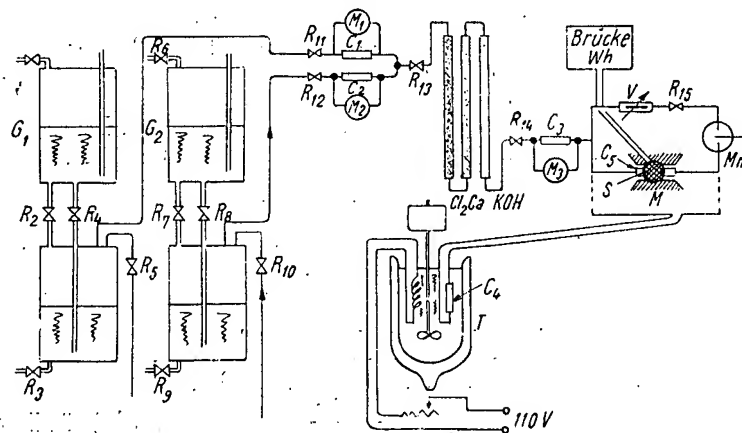


Abb. 1

ähnliche „Brücke“ aus Kapillaren benützen und die, durch die Zähigkeitsänderung hervorgerufene Gleichgewichtsverschiebung messen. Die Genauigkeit der Messungen, die etwa 0,9 % beträgt, ist im vorliegenden Fall ungenügend. Aus diesem Grunde nahmen wir an, daß es entsprechender sei, auch bei unseren Messungen, ebenso wie beim Studium der magne-

tischen Zähigkeitsänderung des Sauerstoffes und der Luft, eine differenzielle Methode anzuwenden und ein Mikromanometer mit Plättchen zu benutzen.

In Abb. 1 ist die Versuchsanordnung wiedergegeben. Der Sauerstoff aus der Gasflasche wird in den metallenen Gasbehälter G_1 , der Wasserstoff oder das Methangas in den Gasbehälter G_2 , eingeführt. Mengennmesser sichern einen konstanten Gasstrom. Die Gasbehälter werden mittels der an einer Schalttafel angebrachten Hähne gesteuert. Das Mengenverhältnis der Gasgemische wird durch die Mengennmesser M_1C_1 und M_2C_2 geregelt. Mit Hilfe des Hähnes R_{13} wird das Gemisch durch eine Zelle mit Cl_2Ca und hernach durch eine Zelle mit KOH geleitet. Gemessen und kontrolliert wird der gesamte Gasstrom durch den Mengennmesser M_3C_3 . Beim Austritt aus dem Mengennmesser, strömt ein Teil des Gases durch die im magnetischen Feld befindliche Meßkapillare C_5 , der andere Teil durch den Viskosimeter mit der Ringkapillare V . Nach Verlassen der beiden Kapillarwiderstände, tritt das Gas in das mit dem Plättchen Mm versehene Mikromanometer ein und von hier in die Atmosphäre. Das Mikromanometer mit Plättchen wurde unter denselben Bedingungen, wie bei der Untersuchung der magnetischen Zähigkeitsänderung des Sauerstoffes und der Luft, verwendet. Die verwendeten Zylinderkapillaren haben einen Durchmesser von 614μ und eine Länge von 30 mm, während die porösen Stoffe mit einer mittleren Korngröße von 600μ , einen den Kapillaren gleichwertigen Kapillarwiderstand besitzen. Sowohl die Kapillare als auch die aus gesintertem Glas hergestellten porösen Stoffe sind aus Turdaglas. Wir haben Kapillare mit dem Durchmesser von 614μ und poröse Stoffe mit einer Korngröße von 600μ gewählt, weil wir in der vorhergehenden Arbeit [6] gefunden haben, daß die magnetische Zähigkeitsänderung bei diesen Kapillar- und Korngrößen ein Maximum aufweist. Das von einem Du Bois-Elektromagneten erzeugte Magnetfeld wurde mit einer Wismuthspirale gemessen. Es wurde bei Normaltemperatur und -druck gearbeitet.

MESSUNGEN UND ERGEBNISSE

Für die experimentellen Bestimmungen wurde Sauerstoff aus einer Bombe (99,2% Sauerstoff), Wasserstoff aus einer Bombe (99,1% Wasserstoff) und Methangas aus der Gasleitung (99,0% Methan) verwendet. Die ausgeführten Messungen können in zwei Gruppen eingeteilt werden. In der ersten Gruppe (Abb. 2) wird die magnetische Zähigkeitsänderung der Gemische Sauerstoff-Wasserstoff (A) und Sauerstoff-Methan (B) mit 40% Sauerstoff, durch Zylinderkapillaren (614μ) und poröse Stoffe (600μ), untersucht. In der zweiten Gruppe (Abb. 3) wird die magnetische Zähigkeitsänderung der Gemische Sauerstoff-Wasserstoff (A) und Sauerstoff-Methan (B) mit 80% Sauerstoff durch zylindrische Kapillare (614μ) und poröse Stoffe (600μ) untersucht (auf der Abzisse sind die Ausschläge des Mikromanometers, auf der Ordinate das magnetische Feld eingetragen). Aus diesen Diagrammen ist ersichtlich, daß für das Gemisch eine Sätti-

gung bei 3 000 bis 3 500 Oersted beginnt, die für größere Feldstärken sowohl bei einer Strömung durch zylindrische Kapillare als auch durch gesintertes Glas ausgeprägter wird. Es ist ersichtlich, daß der Effekt im Falle der Strömung des Gasgemisches durch poröse Stoffe kleiner ist, als im Falle der zylindrischen Kapillare, trotz gleicher Konzentration an Sauerstoff und trotz der Äquivalenz der Widerstände des gesinterten Glases und der zylindrischen Kapillare. Es ist ebenfalls zu beobachten, daß der Effekt der magnetischen Änderung im Falle des Gemisches Sauerstoff-Wasserstoff (40 und 80 % Sauerstoff A) schwächer ist, als im Falle des Gemisches Sauerstoff-Methan (40 und 80 % Sauerstoff-B). Diese Ergebnisse zeigen, daß der Wasserstoff, der ein diamagnetisches Gas ist, der magne-

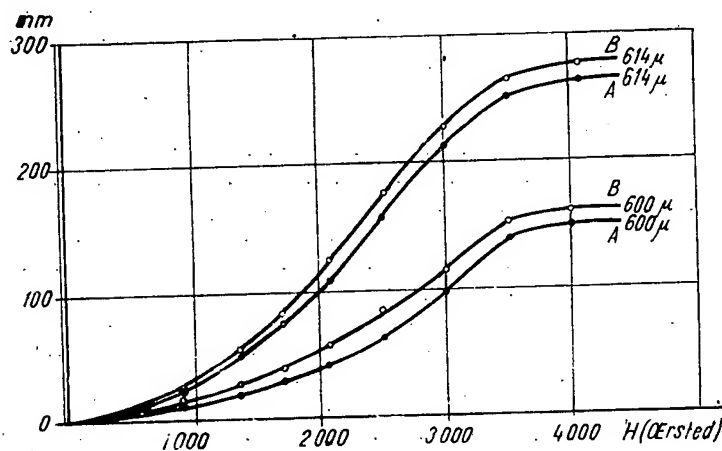


Abb. 2

tischen Zähigkeitsänderung des Gasgemisches entgegenwirkt und dies um so mehr, je größer die Konzentration an Wasserstoff ist.

Das Methan ist im Gegensatz zum Wasserstoff ein paramagnetisches Gas und steigert infolgedessen den Effekt der magnetischen Zähigkeitsänderung des Gasgemisches um so mehr, je größer seine Konzentration an Methan ist.

Aus der Untersuchung der Diagramme geht noch hervor, daß der Effekt der magnetischen Zähigkeitsänderung, für ein bestimmtes magnetisches Feld und bei der Strömung durch eine bestimmte Kapillare oder ein poröses Material, wesentlich von der Sauerstoffkonzentration abhängt. So hat z.B. das Gemisch Sauerstoff-Wasserstoff, mit 80 % Sauerstoff (Abb. 3, 614 μ, A), bei einer Feldstärke von 4 000 Oersted, $10^4 \epsilon \approx 260$, während dasselbe Gemisch bei einer 40prozentigen Konzentration an Sauerstoff (Abb. 2, 614 μ, A), $10^4 \epsilon \approx 120$ hat. Im Falle des Gemisches Sauerstoff-Methan mit 80 % Sauerstoff (Abb. 3, 614 μ, B) ist bei einer Feldstärke von 4 000 Oersted $10^4 \epsilon \approx 280$, während aber bei einer 40prozentigen Konzentration an Sauerstoff desselben Gasgemisches (Abb. 2, 614 μ, B) $10^4 \epsilon \approx 145$ ist.

Bei der Strömung des Gemisches durch gesintertes Glas ($600\ \mu$), beobachtet man, obgleich der Effekt kleiner ist als bei zylindrischen Kapillaren, dieselbe Abhängigkeit des Effektes von der Konzentration an Sauerstoff.

Die Versuchsergebnisse bestätigen das Vorhandensein der magnetischen Zähigkeitsänderung der Gasgemische Sauerstoff-Wasserstoff und Sauerstoff-Methan, sowohl bei der Strömung durch zylindrische Kapillare, als auch durch poröse Stoffe. Der Charakter der Strömung durch zylindrische Kapillare unterscheidet sich von demjenigen durch poröse Stoffe.

Die Ergebnisse zeigen ebenfalls, daß die Versuchsanordnung die bei unseren Messungen verwendet wurde, sich gut und mit genügender Genauigkeit zu laufenden Sauerstoff-Konzentrationsbestimmungen eignet.

Die Versuchsanordnung erlaubt, bei Wiederholung unter gleichen Bedingungen und durch Mittelwertbildung, eine gute Nachbildung die bis zu einer 0,4 %-gen Genauigkeit geht.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Untersuchung der magnetischen Zähigkeitsänderung der Sauerstoff-Gasgemische bestätigt die vorher [6] erhaltenen Ergebnisse und führt gleichzeitig zu einigen neuen Schlußfolgerungen wie:

Es wurde die paramagnetische Zähigkeitsänderung der Gasgemische Sauerstoff-Wasserstoff und Sauerstoff-Methan, bei einer Strömung durch zylindrische Kapillare und durch poröse Stoffe, in Erscheinung gebracht. Die Abhängigkeit der magnetischen Zähigkeitsänderung der Gasgemische, bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen und Feldstärken, vom Kapillardurchmesser und der mittleren Korngröße der porösen Stoffe, bildet Gegenstand einer neuen Mitteilung.

Es wurde der Einfluß von Fremdgasen auf die magnetische Zähigkeitsänderung des Sauerstoffes und die Möglichkeit, ihn zur magnetischen Gasanalyse zu verwenden, untersucht.

LITERATUR

1. H. ENGELHARDT, H. SACK, Phys. Z., 1932, 33, 724.
2. H. SACK, Helv. Chim. Acta., 1934, 7, 639.
3. M. TRAUTZ, E. FRÖSCHEL, Ann. d. Phys., 1935, 22, 223.
4. H. SENFTLEBEN, H. GLADISCH, Ann. d. Phys., 1937, 30, 713.
5. H. REIN, Pflügers Arch. f. Phys., 1944, 2, 247, 576.
6. V. MERCEA, I. URSU, Comunicările Acad. R.P.R., Ses. Iulie 1956.

А. КОРЧОВЕИ

ПАРАЛЛЕЛЬНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ АНТИФЕРРО-
МАГНИТНОГО КРИСТАЛЛА С ДВУМЯ МАГНИТНЫМИ
ПОДРЕШЕТКАМИ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ *)

Согласно высказанному ранее теоретическому предположению [2] и в соответствии с результатами опытных исследований [3], [4] у антиферромагнитных тел зависимость восприимчивости от температуры ниже точки Кюри характеризуется поведением, зависящим от *направления внешнего магнитного поля по отношению к спонтанному антиферромагнитному направлению кристалла* **).

Так, в случае кристаллов, в которых магнитные ионы образуют, например, кубическую или объемноцентрированную кубическую решетку и где косвенные обменные взаимодействия ***) могут пренебрегаться по сравнению с взаимодействиями обмена, известно, что решетка магнитных ионов подразделяется на *две подрешетки*, имеющие одинаковое число ионов. А именно, в отсутствии внешнего магнитного поля и при очень низких температурах спины ионов ****) одной подрешетки ориентируются все в *одном и том же направлении*, а спины другой подрешетки ориентируются в *противоположном* по отношению к первым направлении [12]. Таким образом два спина, принадлежащие к двум соседним узлам, ориентируются антипараллельно один по отношению к другому.

Это объясняет *отрицательный* знак интеграла обмена между двумя соседними частицами. С макроскопической точки зрения такое

*) Работа представлена в Институт атомной физики 22 мая 1957 г. и опубликована в журнале [1].

**) Подробности см. [5] и [6].

***). Косвенные обменные взаимодействия являются взаимодействиями соседних частиц второго порядка. Они были впервые объяснены П.В.Андерсоном [7] на основании предыдущих исследований Х.А.Крамерса [8] (см.и [9], [10], [11]). Под обменными взаимодействиями мы будем понимать в дальнейшем взаимодействия между соседними частицами первого порядка.

****) Речь идет о полном спине иона или атома в любом узле подрешетки.

поведение антиферромагнитных тел ведет к тому, что их полный магнитный момент, при отсутствии внешнего магнитного поля, равен нулю.

В отношении спонтанного антиферромагнитного направления подрешетки оказывается, что это направление определяется всей сложной кристаллической структурой и различными взаимодействиями внутри кристалла *). В итоге существует единое направление спонтанного антиферромагнетизма, *для всего кристалла **)*. Для учета этого обстоятельства вводят в гамильтониан системы анизотропный член, принимающий наименьшее значение, когда спины ориентируются вдоль оси анизотропии, а именно спины одной подрешетки — в одном направлении, а спины другой — в противоположном.

Если теперь ввести внешнее магнитное поле, то возникает макроскопическое намагничивание кристалла. Оказывается, что при одном и том же значении поля намагничивание зависит от ориентировки этого поля по отношению к спонтанному антиферромагнитному направлению.

Поэтому при изучении антиферромагнитных тел, вводится понятие *перпендикулярной магнитной восприимчивости* χ_{\perp} и *параллельной магнитной восприимчивости* χ_{\parallel} , соответствующие случаям, когда магнитное поле и ось спонтанного антиферромагнетизма образуют прямой угол или параллельны друг другу. Оказывается, что ниже точки Кюри χ_{\perp} практически независима от температуры и равна χ_c , т.е. восприимчивости в точке Кюри. Напротив, параллельная восприимчивость сильно зависит от температуры, а именно стремится к нулю, когда T стремится к нулю, возрастая затем при повышении температуры до точки Кюри, где принимает значение χ_c . Выше точки Кюри восприимчивость уже не зависит от ориентировки магнитного поля по отношению к оси спонтанного антиферромагнетизма и, следовательно, χ_{\parallel} и χ_{\perp} равны.

В настоящей работе мы займемся параллельной восприимчивостью антиферромагнетика, состоящего из двух магнитных подрешеток. Для исследования мы применим метод спиновых волн, действительно при низких температурах, и воспользуемся формализмом Гольштейна и Примакова [15]. Отмечаем, что изучением этого вопроса занимались П.В.Андерсон [16], Ж.М.Зиман [17], Р.Кубо [18], Ж.Р.Тессман [19], Т.Накамура [20]; каждый из них предлагал некоторый теоретический вариант, причем там, где два автора делали один и тот же расчет, результаты были практически одинаковыми.

Формализм Гольштейна—Примакова был применен Кубо, Зиманом и Накамура; другие два автора использовали формализм Хультена [21], [22].

В настоящей работе мы используем метод, отличный от метода других авторов для расчета χ_{\parallel} . Некоторые из вышеупомянутых авторов уклонились от расчета суммы состояния и нашли χ_{\parallel} при помощи весьма

*) Учет этих взаимодействий весьма сложен, и существует ряд посвященных им работ [13], [14].

**) Не надо забывать, что в рассматриваемом случае только магнитные ионы образуют кубическую или объемноцентрированную кубическую решетку. Все атомы кристалла образуют решетку с анизотропными свойствами.

остроумных, но громоздких методов. Другие оперируют с приблизительно каноническими переменными или прибегают к сложным каноническим преобразованиям. В этой работе мы разделяем гамильтониан на основной гамильтониан H^0 , содержащий *член обмена* H_{ex} и *анизотропный член* H_{anis} , и на гамильтониан возмущения H^1 , содержащий член Зеемана H_{ze} . Мы найдем также энергетические уровни в отсутствии поля, уровни, являющиеся вырожденными. Введя поле, мы снимаем вырождение при помощи теории возмущения. Зная возмущенные уровни, можно вычислить сумму состояний, а затем и восприимчивость. Полагая, что гамильтониан известен, перепишем его по Р. Кубо [18]. Ниже мы изложим некоторые замечания в связи с переходом к переменным распространения спиновых волн.

ГАМИЛЬТониАН СИСТЕМЫ СПИНОВ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Этот гамильтониан состоит из трех вышеупомянутых членов, а именно:

$$H = H_{ex} + H_{anis} + H_{ze}, \quad (1)$$

причем гамильтонианом основным и гамильтонианом возмущения является:

$$H^0 = H_{ex} + H_{anis}, \quad (2)$$

$$H^1 = H_{ze}. \quad (2')$$

Выражения всех трех членов следующие:

$$H_{ex} = |J| \cdot \sum_{\langle jk \rangle} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_k, \quad (3)$$

где \vec{S}_j — полный оператор спина *) некоторого узла j первой подрешетки, \vec{S}_k — полный оператор спина некоторого узла k второй подрешетки, знак $\langle \rangle$ означает, что суммируются только пары соседних частиц первого порядка **), а J является дважды интегралом обмена между двумя соседними частицами:

$$H_{anis} = -K \left(\sum_j S_j^{(z)2} + \sum_k S_k^{(z)2} \right), \quad (3')$$

где K — постоянная положительной анизотропии, а $S_j^{(z)}$ и $S_k^{(z)}$ — проекция спинов \vec{S}_j , \vec{S}_k на ось анизотропии Oz

$$H_{ze} = g\mu_B \mathcal{H} \left(\sum_j S_j^{(z)} + \sum_k S_k^{(z)} \right), \quad (3'')$$

*) Измеренный в единицах \hbar .

**) Любой узел одной из подрешеток имеет в данном случае соседями первого порядка узлы другой подрешетки.

где g — абсолютное значение гиромангнитного коэффициента μ_B магнетона Бора, а \mathcal{H} — внешнее магнитное поле.

Эти члены могут быть очень удобно выражены [15], [18] при помощи операторов испускания и поглощения a_j^* , a_j для первой подрешетки и b_k^* , b_k — для второй. Указанные операторы характеризуются следующими правилами коммутации

$$\begin{aligned} a_j a_j^* - a_j^* a_j &= \delta_{jj'}, \\ b_k b_k^* - b_k^* b_k &= \delta_{kk'}, \end{aligned} \quad (4)$$

так, что все остальные возможные коммутаторы между этими операторами равны нулю. При помощи этих операторов компоненты спинов на различных осях становятся равными для первой подрешетки

$$S_j^{(x)} + i S_j^{(y)} = (2S)^{1/2} [1 - a_j^* a_j / 2S]^{1/2} a_j, \quad S_j^{(z)} - i S_j^{(y)} = (2S)^{1/2} a_j^* [1 - a_j^* a_j / 2S]^{1/2}, \quad (5)$$

$$S_j^{(z)} = S - a_j^* a_j,$$

и для второй подрешетки

$$S_k^{(x)} + i S_k^{(y)} = (2S)^{1/2} b_k^* [1 - b_k^* b_k / 2S]^{1/2}, \quad S_k^{(z)} - i S_k^{(y)} = (2S)^{1/2} [1 - b_k^* b_k / 2S]^{1/2} b_k,$$

$$S_k^{(z)} = -S + b_k^* b_k, \quad (5')$$

причем показатели i и j проходят соответственно через все узлы вышеупомянутых двух подрешеток, а S является квантовым числом полного спина данного узла.

При помощи формул (3) и (5) и на основании предположения, общепринятого для низких температур, что квадратные корни в (5) практически равны единице, а также пренебрегая произведениями, содержащими более двух множителей a_j или b_k (каковые приближения строго обоснованы различными авторами [15], [23]), приходим к следующим выражениям для вышеуказанных трех членов гамильтониана*) [18].

$$H_{ex} = -\frac{1}{2} N z |J| \cdot S^2 + z |J| \cdot S \left(\sum_j a_j^* a_j + \sum_k b_k^* b_k \right) +$$

$$+ |J| \cdot S \sum_{\langle jk \rangle} (a_j b_k + a_j^* b_k^*), \quad (6)$$

$$H_{an's} = -K S^2 N + 2KS \left(\sum_j a_j^* a_j + \sum_k b_k^* b_k \right), \quad (6')$$

$$H_{ke} = g \mu_B \mathcal{H} \left(-\sum_j a_j^* a_j + \sum_k b_k^* b_k \right). \quad (6'')$$

Далее производится преобразование Фурье переменных. Для этого обозначаем через $\vec{\alpha}_1, \vec{\alpha}_2, \vec{\alpha}_3$ основные векторы прямой решетки, образуемой узлами первой подрешетки, и через $\vec{\beta}_1, \vec{\beta}_2, \vec{\beta}_3$ — взаимные векторы той же подрешетки. Векторы узлов прямой подрешетки могут быть написаны в виде:

$$\vec{j} = n_1 \vec{\alpha}_1 + n_2 \vec{\alpha}_2 + n_3 \vec{\alpha}_3, \quad (7)$$

*) N представляет собой число магнитных узлов, а z — число соседей первого порядка данного узла.

а векторы узлов второй подрешетки — в виде *):

$$\vec{k} = n_1 \vec{\alpha}_1 + n_2 \vec{\alpha}_2 + n_3 \vec{\alpha}_3 + \frac{1}{2} (\vec{\alpha}_1 + \vec{\alpha}_2 + \vec{\alpha}_3), \quad (7')$$

где n_1, n_2, n_3 и n_1', n_2', n_3' являются целыми числами.

Можно ввести и векторы распространения $\vec{\lambda}$ при помощи формулы:

$$\vec{\lambda} = 2\pi \left(m_1 \frac{\vec{\beta}_1}{N_1} + m_2 \frac{\vec{\beta}_2}{N_2} + m_3 \frac{\vec{\beta}_3}{N_3} \right), \quad (8)$$

где N_1, N_2, N_3 являются числами узлов первой подрешетки на направлениях $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, при выполнении, разумеется, условия $N_1 N_2 N_3 = N/2$, причем m_1, m_2, m_3 представляют собой целые числа, изменяющиеся в пределах

$$-\frac{N_1}{2} \leq m_1 < \frac{N_1}{2}, -\frac{N_2}{2} \leq m_2 < \frac{N_2}{2}, -\frac{N_3}{2} \leq m_3 < \frac{N_3}{2}. \quad (8')$$

В то же время формула (8) определяет составляющие вектора по направлениям основных векторов взаимной решетки. В дальнейшем мы не будем ставить знак вектора над величинами.

Здесь мы считаем необходимым ввести замечание, о котором мы говорили выше, касающееся правильного введения переменных спиновых волн. Р. Кубо вводит сначала канонически сопряженные эрмитовы операторы Q_j, P_j , соответственно R_k, S_k , при помощи соотношений

$$a_j = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (Q_j + iP_j), a_j^* = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (Q_j - iP_j), \quad (9)$$

$$b_k = \frac{1}{\sqrt{2}} (R_k + iS_k), b_k^* = \frac{1}{\sqrt{2}} (R_k - iS_k). \quad (9')$$

Эти операторы удовлетворяют следующим коммутационным соотношениям:

$$Q_j P_{j'} - P_{j'} Q_j = i\delta_{jj'}, R_k S_{k'} - S_{k'} R_k = i\delta_{kk'}, \quad (9'')$$

причем все прочие коммутаторы равны нулю. Вслед за этим Кубо вводит канонически сопряженные операторы распространения Q_λ, P_λ , соответственно R_λ, S_λ , при помощи следующих преобразований Фурье:

$$P_\lambda = (2/N)^{1/2} \sum_j e^{i\lambda j} P_j, Q_\lambda = (2/N)^{1/2} \sum_j e^{-i\lambda j} Q_j, \quad (10)$$

$$S_\lambda = (2/N)^{1/2} \sum_k e^{-i\lambda k} S_k, R_\lambda = (2/N)^{1/2} \sum_k e^{i\lambda k} R_k. \quad (10')$$

Не трудно заметить, что эти преобразования одновременно являются и каноническими, т.е. новые переменные снова являются каноническими.

*) Для первоначально рассматриваемых решеток, кубических или кубических объемноцентрированных.

Следует заметить, однако, что новые переменные уже не эрмитовы. Для того чтобы они были эрмитовыми, должны были бы быть выполнены дополнительные условия, как например $Q_i = Q_{-i}$, также как и в отношении прочих переменных. Между тем подобные условия обыкновенно не выполняются. В дальнейшем, однако, автор теряет из виду это обстоятельство и обращается с операторами $Q_\lambda, P_\lambda, R_\lambda, S_\lambda$ так же, как он обращался бы с эрмитовыми. В результате он получает род гамильтониана, в котором операторы $Q_\lambda, P_\lambda, R_\lambda, S_\lambda$ считаются эрмитовыми. Поэтому этот гамильтониан, если не ввести добавочных оговорок, не является правильным*). К счастью, можно придти к гамильтониану, идентичному по форме гамильтониану Кубо, содержащему эрмитовых величин; для этого делают другие преобразования вместо (9) и (10).

Во-первых, исходя из операторов порождения и поглощения a_j^*, a_j, b_k^*, b_k , мы вводим новые операторы путем следующих преобразований Фурье:

$$a_\lambda = (2/N)^{1/2} \sum_j e^{i\lambda j} a_j, \quad b_\lambda = (2/N)^{1/2} \sum_k e^{-i\lambda k} b_k, \quad (11)$$

которые после их обращения пишутся:

$$a_j = (2/N)^{1/2} \sum_\lambda e^{-i\lambda j} a_\lambda, \quad b_k = (2/N)^{1/2} \sum_\lambda e^{i\lambda k} b_\lambda. \quad (11')$$

В результате этих преобразований новые переменные a_λ, b_λ удовлетворяют коммутационным соотношениям одинакового типа с (4), а именно:

$$a_\lambda a_\lambda^* - a_\lambda^* a_\lambda = \delta_{\lambda\lambda}, \quad b_\lambda b_\lambda^* - b_\lambda^* b_\lambda = \delta_{\lambda\lambda}, \quad (11'')$$

остальные же коммутаторы равны нулю. Вводим обозначение

$$\gamma_\lambda = \frac{1}{z} \cdot \sum_{\rho} e^{-i\lambda \rho}, \quad (12)$$

где суммирование распространяется на z соседних частиц некоторого узла, а ρ является вектором, соединяющим центральный узел с одной из соседних частиц. При помощи формул (11) и (12) получаются соотношения:

$$\sum_j a_j^* a_j = \sum_\lambda a_\lambda^* a_\lambda, \quad \sum_k b_k^* b_k = \sum_\lambda b_\lambda^* b_\lambda, \quad \sum_{\langle jk \rangle} a_j b_k = z \sum_\lambda \gamma_\lambda a_\lambda b_\lambda.$$

При использовании этих соотношений все три члена гамильтониана могут быть написаны непосредственно:

$$H_{ex} = -\frac{1}{2} N z |J| \cdot S^2 + z |J| \cdot S \sum_\lambda (a_\lambda^* a_\lambda + b_\lambda^* b_\lambda) + z |J| S \cdot \sum_\lambda \gamma_\lambda (a_\lambda b_\lambda + a_\lambda^* b_\lambda^*), \quad (13)$$

$$H_{auls} = -K N S^2 + 2 K S \sum_\lambda (a_\lambda^* a_\lambda + b_\lambda^* b_\lambda), \quad (13')$$

$$H_{ze} = g \mu_B \mathcal{H} \sum_\lambda (-a_\lambda^* a_\lambda + b_\lambda^* b_\lambda). \quad (13'')$$

*) Правильный гамильтониан должен был бы содержать переменные сопряженные с величинами $Q_\lambda, P_\lambda, R_\lambda, S_\lambda$. Андерсон, Тессман [16], [19] избегают этого, вводя разные операторы иным путем.

Теперь можно ввести для каждой волны λ канонически сопряженные эрмитовы операторы посредством:

$$a_\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} (Q_\lambda + iP_\lambda), b_\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} (R_\lambda + iS_\lambda), \quad (14)$$

которые удовлетворяют правилам коммутации:

$$Q_\lambda P_{\lambda'} - P_{\lambda'} Q_\lambda = R_\lambda S_{\lambda'} - S_{\lambda'} R_\lambda = i\delta_{\lambda\lambda'}, \quad (14')$$

прочие коммутаторы будучи равны нулю. При помощи этих новых операторов вышеупомянутые три члена гамильтониана пишутся следующим образом:

$$H_{\text{ex}} = -\frac{1}{2} Nz |J| S(S+1) + \frac{z}{2} |J| S \sum_{\lambda} \{P_\lambda^2 + Q_\lambda^2 + S_\lambda^2 + R_\lambda^2 + 2\gamma_\lambda (Q_\lambda R_\lambda - P_\lambda S_\lambda)\}, \quad (15)$$

$$H_{\text{anis}} = -NKS(S+1) + KS \sum_{\lambda} \{P_\lambda^2 + Q_\lambda^2 + S_\lambda^2 + R_\lambda^2\}, \quad (15')$$

$$H_{\text{ze}} = \frac{1}{2} g\mu_B \mathcal{H} \sum_{\lambda} \{-P_\lambda^2 - Q_\lambda^2 + S_\lambda^2 + R_\lambda^2\}. \quad (15'')$$

Заметим, что нами получен гамильтониан, тождественный гамильтониану, данному Кубо [18]. Далее заметим, что преобразования (11) и (14) эквивалентны преобразованиям Кубо (9) и (10) лишь при тех ограничительных условиях, о которых говорится выше. Следовательно, величины $Q_\lambda, P_\lambda, R_\lambda, S_\lambda$ Кубо не тождественны введенным здесь величинам, но для того чтобы не усложнять писания формул, не было применено других обозначений. Таким образом, всегда является более выгодным перейти сначала к операторам a_λ, b_λ , ассоциированным с волной λ , а затем ввести канонически сопряженные эрмитовы операторы $Q_\lambda, P_\lambda, R_\lambda, S_\lambda$.

СОБСТВЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ЭНЕРГИИ

В дальнейшем мы можем следовать по пути Кубо, используя выражение (15). Для диагонализации основного гамильтониана предлагаются следующие канонические преобразования:

$$P_\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_{1\lambda} + p_{2\lambda}), Q_\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_{1\lambda} + q_{2\lambda}), \quad (16)$$

$$S_\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_{1\lambda} - p_{2\lambda}), R_\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_{1\lambda} - q_{2\lambda}). \quad (16')$$

Основной гамильтониан превращается в:

$$\begin{aligned} H^0 = H_{\text{ex}} + H_{\text{anis}} = & -\frac{1}{2} Nz |J| (1 + \alpha) \cdot S(S+1) + \\ & + \frac{1}{2} z |J| \cdot S \sum_{\lambda} \{ q_{1\lambda}^2 (1 + \alpha + \gamma_\lambda) + p_{1\lambda}^2 (1 + \alpha - \gamma_\lambda) + q_{2\lambda}^2 (1 + \alpha - \gamma_\lambda) + \\ & + p_{2\lambda}^2 (1 + \alpha + \gamma_\lambda) \}, \end{aligned} \quad (17)$$

где введено обозначение:

$$\alpha = \frac{2K}{z|J|}. \quad (17')$$

Новые переменные удовлетворяют следующим соотношениям коммутации

$$q_{r\lambda} p_{r'\lambda} - p_{r'\lambda} q_{r\lambda} = i \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{rr'}, \quad (17'')$$

где r, r' могут принимать значения 1 и 2, что делает возможной непосредственную диагонализацию совокупности осцилляторов (17), причем получаются следующие собственные значения:

$$E_n^0 = -\frac{1}{2} N z |J| (1 + \alpha) \cdot S(S + 1) + \frac{1}{2} z |J| S \sum_{\lambda} \{ (2n_{1\lambda} + 1) + (2n_{2\lambda} + 1) \} \cdot \{ (1 + \alpha)^2 - \gamma_{\lambda}^2 \}^{1/2}, \quad (18)$$

где под n мы понимаем совокупность целых положительных или нулевых квантовых чисел $n_{r\lambda}$.

Можно внести следующие обозначения:

$$E_0 = -\frac{1}{2} N z |J| \cdot (1 + \alpha) S(S + 1), \quad \beta_{\lambda} = z |J| \cdot S [(1 + \alpha)^2 - \gamma_{\lambda}^2]^{1/2}. \quad (18')$$

Тогда собственные значения энергии системы спинов в отсутствии магнитного поля принимают следующий вид:

$$E_n^0 = E_0 + \sum_{\lambda} \beta_{\lambda} (n_{1\lambda} + n_{2\lambda} + 1). \quad (18'')$$

Оказывается, что действительно существует *вырождение*, а именно уровень для которого

$$n_{1\lambda} + n_{2\lambda} = n_{\lambda} \quad (19)$$

имеет степень вырождения $n_{\lambda} + 1$.

Посмотрим, что происходит, когда вводится и внешнее магнитное поле. Гамильтониан будет содержать теперь также и член Зеемана. Используя формулы (16), мы можем представить этот член в следующем виде:

$$H_{ze} = -g\mu_B \mathcal{H} \sum_{\lambda} (q_{1\lambda} q_{2\lambda} + p_{1\lambda} p_{2\lambda}). \quad (20)$$

Можно видеть, что в этом выражении переменные остались *смешанными*. Диагонализация всего гамильтониана становится вопросом, требующим остроумных канонических преобразований. Эта операция была проделана различными авторами, но другие авторы уклонились от диагонализации и расчета суммы состояния в магнитном поле.

Метод, который мы предлагаем и который оказывается по своим результатам не хуже методов других авторов, основывается на том, что для полей даже до 10 тысяч гаусс член H_{ze} может быть рассматриваем как возмущение по отношению к остальной части гамильтониана. В самом деле, если введем обозначение

$$\varepsilon = -g\mu_B \mathcal{H}, \quad (20')$$

то можно численно проверить, что в отношении полей не больше вышеуказанного порядка существует большое неравенство

$$\varepsilon \ll \beta_\lambda. \quad (20'')$$

Ввиду того, что, как это видно, уровни E_n являются вырожденными, возмущающий член $H' = H_{ze}$ снимет вырождение этих уровней. Для этого прибегнем к теории возмущений на случай вырождения в первом приближении [24], [25].

Построим матрицу возмущения, соответствующую вырожденному уровню $n_\lambda = n_{1\lambda} + n_{2\lambda}$.

До этого заметим, что для каждой спиновой волны λ можно применить теорию возмущений отдельно, так как H_{ze} не содержит членов смешения переменных для двух различных спиновых волн. Можно написать:

$$H_{ze} = H' = \sum_{\lambda} H'_{\lambda} \quad \text{где } H'_{\lambda} = \varepsilon(q_{1\lambda} q_{2\lambda} + p_{1\lambda} p_{2\lambda}). \quad (21)$$

Мы снимем вырождение уровня n_λ при помощи H'_{λ} . Состояния, соответствующие этому уровню, следующие:

$$n_{1\lambda} = n_\lambda, n_{2\lambda} = 0; n_{1\lambda} = n_\lambda - 1, n_{2\lambda} = 1; \dots; n_{1\lambda} = 1, n_{2\lambda} = n_\lambda - 1; n_{1\lambda} = 0, n_{2\lambda} = n_\lambda; \quad (22)$$

т.е. в общем $n_\lambda + 1$. Зная матричные элементы операторов, координат и импульс осциллятора [24] и учитывая частоты осцилляторов 1λ и 2λ , произведение которых равно 1, получаем в качестве единственных отличных от нуля элементов H'_{λ} среди состояний (22) следующие:

$$(n_{1\lambda}, n_{2\lambda} | H'_{\lambda} | n_{1\lambda} \pm 1, n_{2\lambda} \mp 1) = \varepsilon \begin{cases} \sqrt{(n_{1\lambda} + 1) n_{2\lambda}} \\ \sqrt{n_{1\lambda} (n_{2\lambda} + 1)} \end{cases} \quad (23)$$

Используя формулу (23), клетка матрицы $\frac{1}{\varepsilon} H'_{\lambda}$, соответствующая уровню n_λ , преобразуется в:

$$\begin{vmatrix} 0 & \sqrt{n_\lambda} & 0 & 0 \\ \sqrt{n_\lambda} & 0 & \sqrt{2(n_\lambda - 1)} & 0 \\ 0 & \sqrt{2(n_\lambda - 1)} & 0 & \sqrt{3(n_\lambda - 2)} \\ 0 & 0 & \sqrt{3(n_\lambda - 2)} & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & \sqrt{(n_\lambda - 2)3} & 0 & 0 \\ \sqrt{(n_\lambda - 2)3} & 0 & \sqrt{(n_\lambda - 1)2} & 0 \\ 0 & \sqrt{(n_\lambda - 1)2} & 0 & \sqrt{n_\lambda} \\ 0 & 0 & \sqrt{n_\lambda} & 0 \end{vmatrix} \quad (24)$$

Эта клетка имеет $n_\lambda + 1$ строк и столбцов. Диагонализация ее кажется на первый взгляд весьма сложной. В самом деле, в принципе должно было бы быть разрешено алгебраическое уравнение порядка $n_\lambda + 1$.

К счастью, одно простое примечание разрешает вопрос. Припомним, что матричные элементы проекции на Ox оператора полного кинетического момента \vec{J}^* в изображении, где J^2 и $J^{(z)}$ диагональны, являются следующими:

$$(j, m | J^{(z)} | j, m + 1) = \frac{1}{2} \sqrt{(j - m)(j + m + 1)}, \quad (24')$$

где j — орбитальное квантовое число, а m — магнитное квантовое число ($-j \leq m \leq j$). Если написать соответственно:

$$j = \frac{n_\lambda}{2}, \quad (24'')$$

то оказывается, что матрица $2J^{(z)}$ является идентичной матрице (24). С другой стороны, из теории кинетических моментов известно, что собственные значения проекции кинетического момента на любое направление тождественны собственным значениям $J^{(z)}$, которыми является $J^{(z)} = m$. Таким образом, собственные значения $J^{(z)}$ будут:

$$J^{(z)} = j, j-1, j-2, \dots, -j+1, -j,$$

разумеется, однако, что в этом новом изображении $J^{(z)}$ уже не диагонально.

Учитывая соответствие (24''), а также и то, что формально $2J^{(z)}$ в изображении (24') совпадает с (24), собственные значения матрицы (24) будут:

$$\frac{1}{\varepsilon} E_\lambda^1 = n_\lambda, n_\lambda - 2, n_\lambda - 4, \dots, -n_\lambda + 2, -n_\lambda.$$

Можно ввести целое квантовое число m_λ , принимающее значение

$$m_\lambda = 0, 1, 2, \dots, n_\lambda. \quad (25)$$

Тогда можно сокращенно написать для поправок энергии на вырожденном уровне n_λ :

$$E_\lambda^1 = \varepsilon (n_\lambda - 2 m_\lambda). \quad (25')$$

Таким образом вырождение уровней E_n^0 снято. Исправленные значения уровней в первом приближении будут:

$$E_{n,m} = E_n^0 + \sum_\lambda E_\lambda^1 = E_0 + \sum_\lambda [\beta_\lambda (n_\lambda + 1) + \varepsilon (n_\lambda - 2 m_\lambda)], \quad (26)$$

где мы обозначили через m совокупность показателей m_λ .

При помощи формулы (26) можно перейти к расчету суммы состояний.

*) Измеренного в единицах \hbar .

СУММА СОСТОЯНИЯ И ВОСПРИИМЧИВОСТЬ $\chi_{||}$

Для расчета суммы состояния исходим из выражения

$$Z = \text{tr} \exp \left(-\frac{1}{kT} H \right), \quad (27)$$

где знак tr означает след. При помощи допустимых значений энергии это выражение принимает вид:

$$Z = \sum_{n,m} \exp \left(-\frac{E_{nm}}{kT} \right), \quad (27')$$

где суммирование распространяется на все значения квантовых чисел m_λ , данных зависимостью (25), а также на все целые положительные или нулевые значения квантовых чисел n_λ . Заметим, однако, что:

$$\begin{aligned} & \sum_{n,m} \exp \left\{ -\frac{E_0}{kT} - \frac{1}{kT} \sum_{\lambda} [\beta_{\lambda} (n_{\lambda} + 1) + \varepsilon (n_{\lambda} - 2 m_{\lambda})] \right\} = \\ & = e^{-\frac{E_0}{kT}} \prod_{\lambda} \left\{ \sum_{n_{\lambda}, m_{\lambda}} \exp - \frac{1}{kT} [\beta_{\lambda} (n_{\lambda} + 1) + \varepsilon (n_{\lambda} - 2 m_{\lambda})] \right\}. \end{aligned}$$

Таким образом, если ввести обозначение

$$Z_{\lambda} = \sum_{n_{\lambda}, m_{\lambda}} \exp - \frac{1}{kT} [\beta_{\lambda} (n_{\lambda} + 1) + \varepsilon (n_{\lambda} - 2 m_{\lambda})], \quad (27'')$$

то сумма состояния в магнитном поле может быть написана в виде произведения

$$Z = e^{-\frac{E_0}{kT}} \prod_{\lambda} Z_{\lambda}. \quad (28)$$

Сначала суммируем в Z_{λ} по m_{λ} . Получаем:

$$Z_{\lambda} = \sum_{n_{\lambda}} \exp \left[-\frac{1}{kT} \beta_{\lambda} (n_{\lambda} + 1) \right] e^{-\frac{1}{kT} \varepsilon n_{\lambda}} \cdot \frac{1 - e^{\frac{2\varepsilon}{kT} (n_{\lambda} + 1)}}{1 - e^{\frac{2\varepsilon}{kT}}}.$$

Суммируя и по n_{λ} , находим:

$$\begin{aligned} Z_{\lambda} &= \left(1 - e^{\frac{2\varepsilon}{kT}} \right)^{-1} e^{-\frac{\beta_{\lambda}}{kT}} \left[\frac{1}{1 - e^{-\frac{1}{kT} (\beta_{\lambda} + \varepsilon)}} - \frac{e^{\frac{2\varepsilon}{kT}}}{1 - e^{-\frac{1}{kT} (\beta_{\lambda} - \varepsilon)}} \right] = \\ &= \frac{e^{-\frac{\beta_{\lambda}}{kT}}}{\left[1 - e^{-\frac{1}{kT} (\beta_{\lambda} + \varepsilon)} \right] \left[1 - e^{-\frac{1}{kT} (\beta_{\lambda} - \varepsilon)} \right]} \end{aligned}$$

Полная сумма состояний будет:

$$Z = e^{-\frac{E_0}{kT}} \prod_{\lambda} e^{-\frac{\beta_{\lambda}}{kT}} \left[1 - e^{-\frac{\beta_{\lambda} + \varepsilon}{kT}} \right]^{-1} \left[1 - e^{-\frac{\beta_{\lambda} - \varepsilon}{kT}} \right]^{-1}. \quad (28')$$

В отсутствие магнитного поля, $\varepsilon = 0$, сумма состояний становится произведением сумм состояний пар, состоящих из двух осцилляторов для каждой спиновой волны, причем умножение производится по λ . Впрочем, это вполне очевидно, если учесть собственные значения гамильтониана в отсутствие поля, представляющие собой суммы энергий для гармонических осцилляторов.

На основе суммы состояний вычисляем *свободную энергию* системы в магнитном поле и получаем:

$$F = -kT \log Z = E_0 + \sum_{\lambda} \beta_{\lambda} + kT \sum_{\lambda} \left\{ \log \left(1 - e^{-\frac{\beta_{\lambda} + \varepsilon}{kT}} \right) + \log \left(1 - e^{-\frac{\beta_{\lambda} - \varepsilon}{kT}} \right) \right\}. \quad (29)$$

Зная свободную энергию, непосредственно получаем намагничивание:

$$\mathfrak{M} = -\frac{\partial F}{\partial \mathfrak{H}} = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathfrak{H}} \sum_{\lambda} \left[\frac{e^{-\frac{1}{kT}(\beta_{\lambda} + \varepsilon)}}{1 - e^{-\frac{\beta_{\lambda} + \varepsilon}{kT}}} - \frac{e^{-\frac{1}{kT}(\beta_{\lambda} - \varepsilon)}}{1 - e^{-\frac{\beta_{\lambda} - \varepsilon}{kT}}} \right]. \quad (30)$$

Не следует забывать, однако, что условие (20'') выполнено. В этом случае, для некоторой функции $f(\beta_{\lambda} \pm \varepsilon)$, применив разложение Тейлора, можно сохранить первые два члена и написать

$$f(\beta_{\lambda} \pm \varepsilon) = f(\beta_{\lambda}) \pm \varepsilon f'(\beta_{\lambda}).$$

С помощью этой формулы получаем следующее выражение для намагничивания:

$$\mathfrak{M} = \frac{2\varepsilon}{kT} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathfrak{H}} \sum_{\lambda} \frac{e^{-\frac{1}{kT}\beta_{\lambda}}}{\left(1 - e^{-\frac{\beta_{\lambda}}{kT}}\right)^2} = \frac{2(g\mu_B)^2 \mathfrak{H}}{kT} \sum_{\lambda} \frac{e^{-\frac{1}{kT}\beta_{\lambda}}}{\left(1 - e^{-\frac{\beta_{\lambda}}{kT}}\right)^2}, \quad (30')$$

или, используя формулу

$$\frac{e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} = \frac{e^x}{(1 - e^x)^2} = \frac{1}{4} \left(\coth^2 \frac{x}{2} - 1 \right),$$

можно ещё написать

$$\mathfrak{M} = \mathfrak{H} \frac{g^2 \mu_B^2}{2kT} \sum_{\lambda} \left(\coth^2 \frac{\beta_{\lambda}}{2kT} - 1 \right). \quad (30'')$$

Теперь можно непосредственно рассчитать *параллельную* восприимчивость:

$$\chi_{\parallel} = \frac{\mathfrak{M}}{\mathfrak{H}} = \frac{g^2 \mu_B^2}{2kT} \sum_{\lambda} \left(\coth^2 \frac{\beta_{\lambda}}{2kT} - 1 \right). \quad (31)$$

Получается в точности результат Кубо [18], к которому последний пришел, однако, совсем другим, по нашему мнению, более сложным путем.

В дальнейшем можно определить сумму по λ для различных типов решеток. На этом мы не настаиваем, так как для этого пришлось бы воспроизводить расчеты, сделанные другими авторами. Отмечаем, что для пространственных решеток получается при не слишком высоких температурах общеизвестная зависимость

$$\chi_{11} = A T^2, \quad (32)$$

где постоянная A зависит от типа решетки и от J, K, N, S .

Приводим для сведения еще выражение энтропии системы в магнитном поле:

$$S = -\frac{\delta F}{\delta T} = -k \sum_{\lambda} \left\{ \log \left(1 - e^{-\frac{\beta_{\lambda} + \varepsilon}{kT}} \right) + \log \left(1 - e^{-\frac{\beta_{\lambda} - \varepsilon}{kT}} \right) \right\} + \quad (33)$$

$$+ \frac{1}{T} \sum_{\lambda} \left\{ (\beta_{\lambda} + \varepsilon) \left(e^{\frac{\beta_{\lambda} + \varepsilon}{kT}} - 1 \right)^{-1} + (\beta_{\lambda} - \varepsilon) \left(e^{\frac{\beta_{\lambda} - \varepsilon}{kT}} - 1 \right)^{-1} \right\},$$

и внутренней энергии кристалла в магнитном поле

$$E = F + TS = E_0 + \sum_{\lambda} \beta_{\lambda} + \sum_{\lambda} \left\{ (\beta_{\lambda} + \varepsilon) \left(e^{\frac{\beta_{\lambda} + \varepsilon}{kT}} - 1 \right)^{-1} + \right. \quad (34)$$

$$\left. + (\beta_{\lambda} - \varepsilon) \left(e^{\frac{\beta_{\lambda} - \varepsilon}{kT}} - 1 \right)^{-1} \right\}.$$

Учитывая условия (20'') и сохраняя также только первые два члена Тейлоровых разложений в ряде соответствующих функций, получаем для энергии выражение:

$$E = -\frac{1}{2} N z |J| \cdot (1 + \alpha) S(S+1) + \sum_{\lambda} \beta_{\lambda} + 2 \sum_{\lambda} \beta_{\lambda} \left(e^{\frac{\beta_{\lambda}}{kT}} - 1 \right)^{-1}, \quad (35)$$

т.е. точно такое же выражение, как и при отсутствии поля. Для учета поля мы должны сохранить первые три члена рядов Тейлора, но тогда поправочный член содержится в \mathcal{K}^2 , значит весьма мал. Поэтому для нахождения выражения теплоемкости достаточно воспользоваться формулой (35), совпадающей с формулой, предложенной Кубо.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. CORCIOVEI, Studii și cercetări de fizică, Acad. R.P.R., 1957, **8**, 399.
2. J. H. VAN VLECK, J. Chem. Phys., 1941, **9**, 85.
3. M. GRIFFEL, J. W. STOUT, J. Chem. Phys., 1950, **18**, 1455.
4. J. W. STOUT, L. M. MATARESE, Rev. Mod. Phys., 1953, **25**, 338.
5. J. H. VAN VLECK, J. Phys. Radium, 1951, **12**, 26.2.

6. A. B. LIDIARD, Rep. Prog. Phys., 1954, **17**, 201.
7. P. W. ANDERSON, Phys. Rev., 1950, **79**, 350.
8. H. A. KRAMERS, Physica, 1934, **1**, 182.
9. D. PRATT, Phys. Rev., 1955, **97**, 296.
10. К. В. ВОНСОВСКИЙ, ДАН СССР, 1956, **107**, 37.
11. M. SHIMIZU, Prog. Theor. Phys., 1952, **8**, 416.
12. A. CORCIOVEI, Studii și cercetări de fizică, Acad. R.P.R. 1957, **8**, 91.
13. J. H. VAN VLECK, Phys. Rev., 1937, **52**, 1178.
14. F. KEFFER, Phys. Rev., 1952, **87**, 608.
15. F. HOLSTEIN, H. PRIMAKOFF, Phys. Rev., 1940, **58**, 1098.
16. P. W. ANDERSON, Phys. Rev., 1952, **86**, 694.
17. J. M. ZIMAN, Proc. Phys. Soc. A., 1952, **65**, 540, 548.
18. R. KUBO, Phys. Rev., 1952, **87**, 568.
19. J. R. TESSMAN, Phys. Rev., 1952, **88**, 1132.
20. T. NAKAMURA, Prog. Theor. Phys., 1952, **7**, 539.
21. G. HELLER, H. A. KRAMERS, Proc. Roy. Acad. Sci. Amsterdam, 1934, **37**, 378.
22. L. HULTHEN, Proc. Roy. Acad. Sci. Amsterdam, 1936, **39**, 190.
23. R. KUBO, Rev. Mod. Phys., 1953, **25**, 344.
24. D. I. BLOHINTEV, *Bazele mecanicii cuantice*. Ed. tehnică, București, 1954.
25. L. SCHIFF, *Quantum mechanics*. MacGrow Hill, New York, 1955.

THE THERMIC COEFFICIENT OF RESISTIVITY OF TIN IN THIN LAYERS

BY

MIRCEA ONCESCU

1. INTRODUCTION

The resistivity of metals in thin layers depends very much upon the thickness of the layer (especially when the layers are very thin), presenting a variation up to 10^5 or 10^6 from the inferior limit of conductivity to the conductivity of the solid metal. This variation of resistivity is due to the structural modifications taking place within the thin layer when the isolated atoms aggregate into the respective metal. A study of the resistivity variation of thin layers may provide useful data on the intermediary phases, which appear during the "synthesis" of the metal.

The study of the resistivity variation of the metal in thin layers can be carried out in two ways. The first consists in plotting the curve $\rho(x)$ for various temperatures of the support on which the thin layer condenses. Conclusions may be drawn, from the behaviour of this curve, concerning the probable structure of the thin layer [1]. The second method, recently employed [2], consists in determining the thermic coefficient of resistivity of the thin layer. The considerable variation of resistivity of the thin layer with temperature is due to the effect of the latter upon its structure. In fact, the temperature rise (especially in thin layers condensed at low temperature) causes the intensification of the thermal agitation movement of the atoms, which favours the formation of the crystalline network and hence reduces the resistivity. Furthermore the variation of the resistivity, caused by temperature, is due to the diffusion of electron waves into the crystalline network, according to the electronic theory on the conductivity of metals.

In order to emphasize the dependence of the resistivity upon the structure and temperature, Matthiessen's rule, as applied in the case of alloys and semi-conductors, is also generalized for pure metals in thin

layers. In this case we may write down the following resistivity equation

$$\rho = \rho_n + \rho_0, \quad (1)$$

where the term ρ_n , unaffected by temperature, depends only on the structure of the thin layer (amorphous, granulous or crystallites in an amorphous phase), whereas ρ_0 depends only upon temperature. It is assumed that ρ_0 does not depend on the thickness of the thin layer.

In the temperature range where the resistance of the thin layer exhibits reversible transformations (ρ_n varies reversibly with the temperature), a temperature coefficient of resistivity may be calculated

$$\alpha \equiv \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{d\theta} = \frac{1}{\rho_n + \rho_0} \left(\frac{d\rho_n}{d\theta} + \frac{d\rho_0}{d\theta} \right). \quad (2)$$

In the temperature range where irreversible resistance transformations take place, the definition of a temperature coefficient of resistivity is meaningless.

Therefore, the thin layers exhibiting reversible resistance transformations will be considered stable. Obviously this stability is only relative, since the reversibility only takes place within a certain temperature range. It might be possible that by further raising the temperature, i.e., in the case of a higher temperature range, the reversibility should no longer occur. Besides, time may also suppress reversibility, as owing to a reduced thermal agitation of the atoms in the thin layer, a low temperature over a long period has the same effect as a high temperature over a short period.

In the case of a solid metal, reversibility occurs in any temperature range of the solid phase and therefore

$$\alpha_{\text{solid}} = \frac{1}{\rho_0} \frac{d\rho_0}{d\theta}. \quad (3)$$

The temperature coefficient of resistivity may be taken as a measure of the degree of disorder in the crystalline network of the thin layer. The more this temperature coefficient of resistivity differs from that of the solid metal, the more the structure of the metal in the thin layer differs from that of the solid metal.

In the literature the thin layers are studied either by following the resistance variations with the thickness [3], by means of röntgengrams, [4], or electronograms, [5]. The continuous investigation of the structural changes during deposition was carried out with the help of the electronic microscope [6].

The object of the present study is to measure the temperature coefficient of the resistivity for different thicknesses of thin layers of tin at two temperatures of the support (77°K and 293°K).

In order to eliminate the effects due to adsorbed gases in the thin layer, we undertook to work at a very low pressure ($5 \cdot 10^{-8}$ — 10^{-7} Torr), with an equipment that can be completely degassed, and on very clean supports.

2. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

A similar type of tube as that used in a previous work [1], was employed. The test tube upon which the thin layers were deposited had a smooth surface. On this surface two platinum electrodes were applied, between which the tin layers were deposited. These electrodes also helped to measure the electrical resistance of the tin layers. (Glass adhering platinum electrodes are obtained by the reduction at high temperature of a mixture of chloroplatinic acid and glycerine, with which the glass is coated). Platinum wires were soldered to these platinized portions and welded to the molybdenum wires constituting the metallic connections through the glass tube (further details are given in [1]). It was thus possible to measure extremely low resistances, since the electric resistance of the contacts did not exceed 0.1Ω .

The tube and the apparatus could be completely degassed, so that after a prolonged heating (20–25 h) in an electric oven at approximately 450°C and the degassing of the metallic parts inside the tube by means of high frequency currents, the pressure was $5 \cdot 10^{-8}$ Torr. In order to also permit investigation of very thin layers, very low evaporation rates had to be used. This technique was described in a previous work [7].

The electric resistance of the thin layer was measured by the Volt-amperemeter method with an Orivohm type electronic Ohmmeter permitting direct readings of resistances from 10^9 to 0.1Ω with an approximation of less than 1.5 %.

The temperature of the thin layer support was measured by means of a copper-constantan thermocouple introduced into the test tube. The thermocouple welding point rested on the bottom of the test tube just opposite to the free strip between the two electrodes. The fixed points chosen for gauging were the melting point of ice and the boiling point of nitrogen.

Further down the apparent thickness x of the respective metallic layers is also indicated, defined as being the ratio between the quantity of metal in a layer and the layer area. The quantity of metal is determined from the data given by the kinetic theory [8], as indicated in previous works [1] and [9].

3. EXPERIMENTAL RESULTS

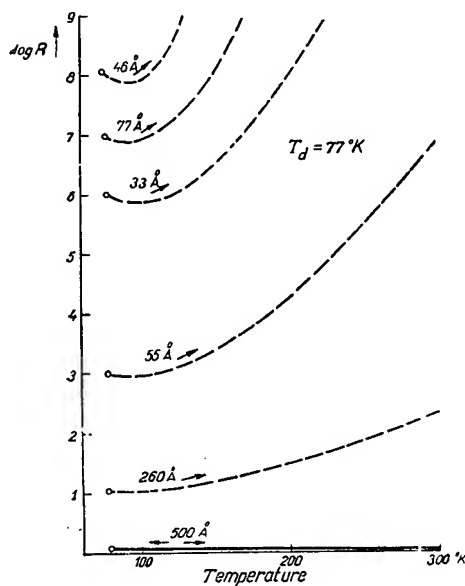
a) Thin layers of tin deposited on a support kept at the boiling point of liquid nitrogen $T_d = 77^\circ \text{K}$ exhibit a variation of their electric resistance with temperature, as shown in figure 1. At first, the resistance of the thin layer diminishes proportionally to the temperature increase, until a minimum is reached. After this minimum, the resistance grows faster and faster, as the temperature continues to increase. The smaller the initial resistance of the thin layer (the greater the apparent thickness), the less is the minimum of the electric resistance emphasized.

In the course of time, even the electric resistance of the layers having an initial resistance of $10^3 \Omega$ and 10Ω tends to become infinite.

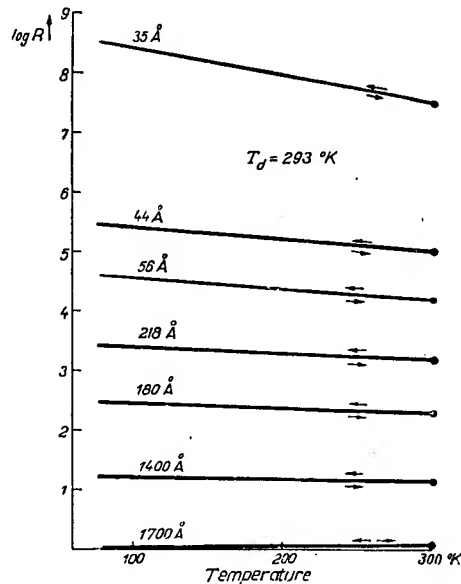
Hence, the thin layers of tin deposited at 77°K do not display reversibility in the temperature range taken into consideration and therefore no temperature coefficient of resistivity can be calculated for them.

It should be mentioned that the thin layers deposited at the temperature $T_d = 77^\circ\text{K}$, being very thick and having $R_i = 1 \Omega$, have a good stability.

The resistance drops very slowly under the effect of heat, and continues to drop until the temperature of the layer falls off. The tin layer thus remains stable, and has a temperature coefficient $\alpha = 0.003 \text{ deg}^{-1}$, i.e., very near to that of the metallic state.



F.g. 1



F.g. 2

b) Thin layers of tin deposited on a support maintained at room temperature, $T_d = 293^\circ\text{K}$, show a greater stability than the layers deposited at the temperature $T_d = 77^\circ\text{K}$. When the temperature falls, their resistance grows, as shown in figure 2. In this temperature range, the reversibility increases in the proportion in which the initial electric resistance R_i decreases, i.e., the greater the apparent thickness becomes. For the first thin layers the curve in figure 2 is only run over once to the extremity and back again, then it gradually moves towards higher and higher resistances.

For thin layers with $R_i \leq 10^5 \Omega$, the reversibility is better. The temperature of the layer can be raised and lowered 3—5 times without its resistance being modified (at the two extreme temperatures). For these layers it is possible to calculate the temperature coefficient of resistivity, the values of which are given in the table below.

The stability of thin layers of tin with $R_i < 10^6 \Omega$ was studied as a function of time and it was found that the values of their resistance and of the temperature coefficient do not change for 4—6 hours. If, however, they are allowed to rest from one day to the next their resistance generally diminishes in a proportion of approximately 1/10, owing probably to the mercury vapours entering from the diffusion pump, the temperature coefficient of resistivity becoming positive, and the thicker the layer grows it approaches the value α_{solid} . The equipment at our disposal did not permit us to study the variation of the electric resistance and of the temperature coefficient over a long enough period at a low pressure (about 10^{-7} Torr).

The values of the temperature coefficient for all the stable thin layers are given in the following table.

Table

Initial resistance Ω	2.1×10^8	2.8×10^5	3.8×10^4	1.9×10^3	2.5×10^2	1.5×10	1
Apparent thickness \AA	35	44	56	218	180	1 400	1 700
Temperature coefficient α	-0.021	-0.008	-0.0025	-0.0013	-0.00054	-0.00009	+0.004

4. DISCUSSION OF RESULTS

The experimental results allow to draw certain data on the probable structure of thin tin layers and on the changes this structure suffers in the temperature ranges under study.

In the case of thin layers deposited at a temperature of 77°K, as a result of the reduced mobility of the atoms on the surface of the support, an amorphous layer is formed (the energy of tin atoms is not sufficient to permit their aggregation into a crystalline network). As soon as the temperature rises, the atoms have a tendency to granulate [1], which finally leads to an infinite resistance. This structural modification of the layer is the fundamental reason for the irreversibility of the electric resistance.

If the metallic layer is thick enough (i.e., initial resistance of 1 Ω), the temperature rise causes the formation of crystallites, but the quantity of metal is so great that the granules thus formed remain bound to one another. The positive value of the temperature coefficient shows that the atom order in the network is of a very high degree.

In the case of thin layers of tin deposited at a temperature of 293°K, to the same initial electric resistance there corresponds a greater quantity of metal (i.e., a greater thickness), as shown in paper [1]. Owing to the higher temperature of the support, the atoms have a higher kinetic energy, which favours the formation of crystallites (isolated). This structure is characterized by a negative temperature coefficient, due to the negative value of the derivative $\frac{d\rho_n}{d\theta}$ in relation (2). A possible explanation of this resistivity variation with temperature could be the presence of spontaneous defects in the network, which would lead to the appearance of certain local levels (this effect is not taken into consideration for solid metals).

The fact that these thin layers are not entirely stable in time could be ascribed to the growth of the crystallites at the expense of the amorphous phase in which they are inlaid. The variation of the temperature coefficient with the thickness of the layer shows a higher degree of order for thicker layers.

REFERENCES

1. F. CIORĂSCU, M. NACHMAN, M. ONCESCU, Studii și cercetări de fizică, Acad. R.P.R., 1955, 6, 3, 481.
2. S. TUNAKAN, Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul, 1954, 19, 228.
3. T. NIEBUHR, Z.f. Phys., 1952, 132, 468.
4. W. RÜHL, Z. f. Phys., 1954, 138, 121.
5. W. BUCKEL, Z. f. Phys., 1954, 138, 136.
6. T. A. MCLAUCHLAN, R. S. SEUNETT, G. D. SCOTT, Canad. Journ. Res., 1950, 28, 530.
7. M. NACHMAN, M. ONCESCU, Studii și cercetări de fizică, Acad. R.P.R., 1955, 6, 2, 376.
8. S. METTFESSEL, *Dünne Schichten*, W. Knapp, Halle, 1953.
9. F. CIORĂSCU, A. DEVENY, M. NACHMAN, M. ONCESCU, Studii și cercetări de fizică, Acad. R.P.R., 1956, 7, 25.

Paper read on December 15, 1956

*Institute for Atomic Physics
Bucharest*

В. ТОМА

ЭЛЕКТРОННАЯ СЧЕТНАЯ МАШИНА ИНСТИТУТА ФИЗИКИ АКАДЕМИИ РНР — СИФА-1

В Институте атомной физики Академии РНР подготавливается к пуску электронная счетная машина Института физики Академии РНР, называемая СИФА-1. Это будет иметь особо важное значение как для выполнения научных расчетов в исследовательских институтах, так и для выполнения технических расчетов в промышленности.

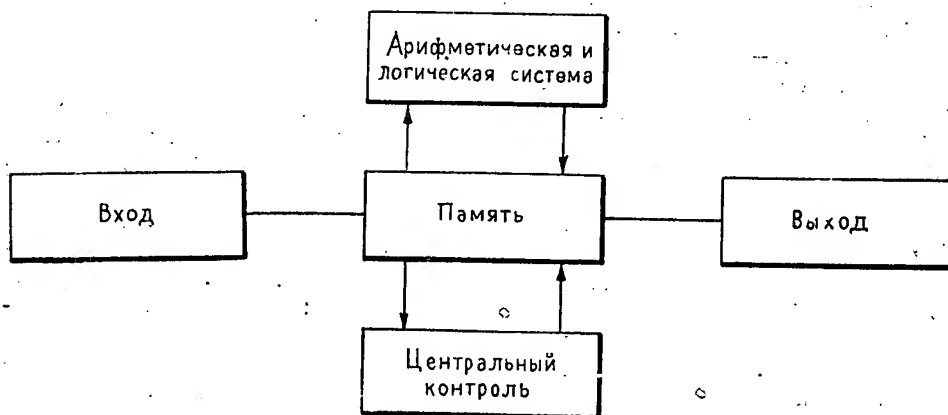


Рис. 1

Блок-схема электронной счетной машины приведена на прилагаемом рисунке, а функции отдельных блоков являются следующими:

а) *Вход* позволяет высокоскоростную обработку данных зарегистрированных на ленту магнитофона или на бумажную перфорированную ленту, на которой были отдельно зарегистрированы данные и программа какой-нибудь задачи. Таким образом задачи могут быть подготовлены одновременно в различных местах и затем доставлены к электронной счетной машине, которая их разрешает по очереди. Все ввод-

ное устройство превращает данные задачи из обычной десятичной системы в систему двоичную, по которой работает машина.

б) *Арифметическая и логическая система* выполняет основные арифметические действия — сложение, вычитание, умножение и деление, — а также и некоторые логические операции, например сравнение.

в) *Запоминающее устройство машины* регистрирует в различных своих участках, называемых адресами, данные и план задачи, подлежащей решению. План представляет собой совокупность инструкций. Это же устройство самостоятельно регистрирует частичные и окончательные результаты.

г) *Центральный контроль* является органом, руководящим ходом операций во всей машине. Главная его функция состоит в исполнении всех инструкций в том порядке, в каком они зарегистрированы в запоминающем устройстве.

д) *Выход* позволяет обработку результатов вне машины и состоит из цепей для пересчета результатов с двоичной системы на десятичную. Электронная счетная машина непосредственно приводит в действие электрическую пишущую машинку, так что в конечном счете результаты оказываются напечатанными на машинке в виде таблицы.

Техническая характеристика электронной счетной машины CIFA-1 является следующей:

Разряд состоит из одной цифры-знака и 30 двоичных цифр.

Положение запятой постоянное, справа от цифры-знака, так что числа по абсолютной величине заключены между 0 и 1; самое малое приращение 2—30.

В качестве органа статической памяти используются четыре регистра, состоящие из 31 триггера; путем включения триггеров посредством линии запаздывания становятся возможными сдвиги влево или вправо на n положений, а также параллельное сложение, с прогрессивной передачей переносной цифры.

Динамическое памятное устройство состоит из магнитного барабана с приводом от двигателя, вращающегося со скоростью 3 000 оборотов в минуту, в результате чего среднее время доставки составляет 10 миллисекунд. Памятная емкость устройства: 1 024 кода. Распознавание адреса какого-нибудь кода производится путем счета импульсов, зарегистрированных на вспомогательной контрольной дорожке. Отсчет и регистрация импульсов производится параллельно.

Используемая система инструкций: с одним адресом. Одна инструкция содержит 5 двоичных цифр для операторной части и 10 двоичных разрядов для адреса. Таким образом код представляет собой либо число, либо две команды, которые машина выполняет последовательно. Полный список команд приводится в таблице 1.

Отмечается наличие команд для выполнения основных арифметических действий (сложение, вычитание, умножение и деление), а также команд для обусловленной и необусловленной передачи, позволяющих как выполнение повторных операций (на основании циклизации), так и простых логических операций.

Таблица 1

Инструкции электронной счетной машины

Код	Значение
00	Стоп
01	Аннулирует A и B , складывает $M(x)$ с B , результат регистрируется в B .
02	Аннулирует A , складывает $M(x)$ с B , результат в B .
03	Аннулирует A и B ; прибавляет абсолютное значение $M(x)$ к B . Результат в B .
04	Аннулирует A ; вводит $M(x)$ в A .
05	Аннулирует B ; вводит A в B .
06	Аннулирует B ; вводит дополнение к A в B .
07	Аннулирует A ; вычитает $M(x)$ из B ; результат в B .
10	Вводит A в $M(x)$.
11	Аннулирует A ; вводит B в $M(x)$.
12	Аннулирует A ; умножает $M(x)$ на B ; результат в B .
13	Аннулирует A ; делит B на $M(x)$; результат в B .
14	Умножает B на 2^x , результат в B .
15	Делит B на 2^x ; результат в B .
16	Аннулирует A ; читает $M(x)$; результат в A ; стоп.
17	Аннулирует A ; читает от $M(x)$ включительно до конца. Результат в таблице. Стоп.
20	Необусловленная передача на инструкцию с адресом x .
21	Передача на минус. Если число в B отрицательно ($S_B = 1$), то передача на инструкцию с адресом x . Если число в B положительно ($S_B = 0$), то переходит на следующую инструкцию.
22	Передача на плюс. Если число в B положительно ($S_B = 0$), то передача на инструкцию с адресом x . Если число в B отрицательно ($S_B = 1$), то переходит на следующую инструкцию.
23	Переходит на следующую инструкцию.
24	Точка прерыва (при помощи переключателя становится „переходной“).

Время, необходимое для арифметического действия, составляет 150 микросекунд для сложения и вычитания, и, соответственно, 5 миллисекунд для умножения и деления. Отсюда следует, что время, необходимое для выполнения арифметического действия, составляет только 1,5% среднего времени выборки при сложении или вычитании и 50% — при умножении или делении. Ввиду того, что для выполнения одного полного действия необходимо вообще от 1 до 4 ссылок на память, становится очевидна необходимость применения в будущем системы быстрого запоминания, оснащенной либо катодными трубками, либо ферритами, что сделает возможным значительное увеличение средней скорости счета. В настоящее время эта скорость составляет приблизительно 25 . 100 полных операций в секунду.

Возможные ошибки счета имеют своим источником либо выход из строя какой-нибудь части (обычно электронной трубки), либо неправильное программирование. Ошибки, принадлежащие к первой категории, устанавливаются путем включения контрольной операции в обычный ход решения какой-нибудь задачи: в случае, когда результат контрольной операции является неверным, машина автоматически перестает работать. Ошибки, связанные с неправильным программирова-

нием, могут иметь более серьезные последствия, так как могут появиться ошибочные результаты даже в случае, когда вся машина работает исправно: следовательно, эти ошибки не могут быть выявлены контрольными операциями. Наиболее часто встречающимися ошибками в программировании являются ошибки, которые приводят к частичному результату, большему единицы, выходя таким образом за пределы регистра. Этого рода ошибки можно избежать путем автоматического контроля введенных цифр, заказанной операции и полученных результатов; электронная счетная машина останавливается, если какой-нибудь частичный результат превышает единицу.

При помощи электронной счетной машины CIFA-1 можно будет решать весьма разнообразные научные и технические задачи, поставленные научными институтами и промышленностью.

*Доложено на Сессии Академии РНР
2—6 июля 1956 года*

COMPTE RENDU

V. SERGIESCU, *Introducere in fizica solidului* (Introduction à la physique des corps solides)
Editura tehnică, Bucarest, 1957, 276 pages.

La «Bibliothèque de la Société des Sciences Mathématiques et Physiques» de la République Populaire Roumaine a publié une série de travaux destinés non seulement aux universitaires, mais aussi aux professeurs de l'enseignement secondaire, aux ingénieurs travaillant dans les usines, aux chimistes, etc., désirant atteindre un niveau scientifique plus élevé et se tenir au courant des problèmes actuels. Il fallait donc tenir compte des connaissances générales de physique et de mathématiques que ces catégories de lecteurs possèdent, sans toutefois renoncer à une présentation, sous une forme simple ou intuitive, des sujets les plus récents et les plus ardu.

Le livre intitulé *Introduction à la physique des corps solides*, rédigé par V. Sergiescu, satisfait amplement à toutes ces exigences. Il sera d'ailleurs d'une réelle utilité aux physiciens de laboratoire qui travaillent dans divers domaines de la physique des solides, mais qui ne disposent pas du temps nécessaire à la consultation de volumineux traités, bien trop souvent encombrés d'un appareil mathématique rebutant.

Pour rendre son livre plus accessible, l'auteur l'a fait précéder d'un chapitre introductif où il expose brièvement les compléments théoriques nécessaires à la compréhension de la physique des solides. On y trouve des notions concernant le calcul des probabilités, la mécanique ondulatoire, la thermodynamique et la mécanique statistique. De ces domaines, celui de la mécanique statistique en est le plus développé; la mécanique ondulatoire, par contre, y occupe une moindre place.

Ceci n'est pas dû au hasard. L'auteur ne se sert de la mécanique ondulatoire que dans les cas, assez rares, où l'étude par les méthodes classiques est nettement insuffisante. La mécanique statistique a été, par contre, utilisée dans une très grande mesure.

Le style est clair et les notions et les idées sont logiquement développées selon un enchaînement facile à suivre. La lecture du texte est rendue encore plus aisée par la simplification des déductions. C'est ainsi que, pour déduire la statistique de Fermi-Dirac, l'auteur a présenté une solution aussi simple qu'ingénieuse, qui a été exposée dans l'annexe 1.

Le second chapitre traite des propriétés générales des corps solides, qui y sont systématiquement dans des paragraphes et des sous-paragraphes. Cette systématisation se retrouve, d'ailleurs, dans tout le livre. Après avoir fait une classification des corps solides, l'auteur expose les principes de la méthode adiabatique, basée sur la notion du champ self-consistant. Dans un paragraphe spécial, l'auteur étudie le mouvement des électrons caractérisés par des fonctions du type Bloch et, grâce à la forme concise et claire de l'exposé, le lecteur est rapidement fami-

liarisé avec la théorie des zones. On passe ensuite à la théorie classique du mouvement des noyaux. Le chapitre se termine par la statistique des électrons et par la statistique des vibrations du réseau. A cette occasion, l'auteur donne un critérium théorique de la conductibilité métallique et insère la notion de phonon.

Le chapitre III s'occupe des métaux. On commence par l'étude des phénomènes où le rôle des électrons est secondaire et les atomes constitutifs du réseau se comportent comme un tout; c'est-à-dire avec les transformations structurales. On y traite, pour commencer, des transformations d'ordre I, d'abord pour les métaux et ensuite pour les alliages, et on passe aux transformations d'ordre II, les phénomènes d'ordre-désordre. La méthode de travail consiste à trouver la valeur minimum de l'énergie libre du système. On s'occupe ensuite des phénomènes où ce sont les électrons qui jouent le rôle essentiel, bien que restant incorporés aux atomes. On étudie ainsi les phénomènes magnétiques. On insiste au sujet du ferromagnétisme en indiquant une méthode semi-classique pour déterminer l'aimantation d'un domaine, et on expose ensuite, plutôt qualitativement, la théorie des domaines et de la courbe technique d'aimantation. Le chapitre se termine par l'étude des phénomènes de conductibilité électrique et des phénomènes optiques, pour lesquels le rôle des électrons optiques est essentiel.

Le chapitre IV traite des diélectriques et des semi-conducteurs. L'étude théorique de ces corps est plus difficile que celle des métaux, et la tâche de l'auteur y a été d'autant plus difficile qu'il a dû éviter d'utiliser un appareil mathématique compliqué. Mais il a parfaitement réussi à mener cette tâche à bonne fin. Même en n'ayant pas de connaissances spéciales de ces problèmes, le lecteur pourra, après avoir lu ce chapitre, se considérer familiarisé avec les notions principales et avec les problèmes des diélectriques et des semi-conducteurs. D'autre part, même s'il est déjà initié par la lecture d'autres livres traitant des diélectriques et des semi-conducteurs, le lecteur tirera profit de cette présentation succincte, claire et systématique. Dans le premier paragraphe on discute de la structure des diélectriques et des semi-conducteurs — on fournit une caractérisation générale, une classification fondée sur la structure des raies et des niveaux additionnels — ainsi que la statistique des électrons. Dans le paragraphe suivant, on étudie la polarisation des diélectriques et on présente une théorie macroscopique et microscopique de la constante diélectrique (permittivité). Quelques paragraphes sont consacrés à la conductibilité électrique, des diélectriques et des semi-conducteurs, de nature ionique et électronique, ainsi qu'au phénomène de redressement par contact. Pour clore le chapitre, on étudie les phénomènes optiques dans les diélectriques et les semi-conducteurs, d'une manière surtout suggestive et intuitive.

Le chapitre V, qui s'occupe des solides amorphes, consacre deux paragraphes à l'étude des propriétés élastiques, statiques et dynamiques du caoutchouc.

A la fin de l'ouvrage, l'auteur a ajouté trois annexes dont l'une contient plusieurs constantes numériques fréquemment employées, épargnant ainsi au lecteur des recherches supplémentaires dans des tableaux compliqués ou dans d'autres volumes. Le livre comprend en outre une bibliographie et un index alphabétique, tous deux extrêmement utiles.

Nous nous arrêtons maintenant pour faire quelques remarques d'ordre général au sujet du livre de V. Sergiescu. Nous voudrions souligner tout d'abord le soin méticuleux, la gradation judicieuse et la systématisation de son exposé, dont témoigne l'ensemble de l'ouvrage.

L'auteur a réussi à exposer un abondant matériel dans un espace relativement restreint. Tous les problèmes de la physique du solide n'y sont, certes, pas traités, mais, en ce qui concerne ceux qui s'y trouvent, il a tâché « de pousser la discussion jusqu'au stade le plus récent du problème ». Bien que le matériel soit vaste, l'exposé est fait avec tant de soin qu'on peut affirmer qu'il n'y a presque pas de problème qui ne soit clair, même pour un lecteur non spécialiste.

Le caractère nettement pratique de l'ouvrage mérite également d'être relevé. Il comprend, en effet, plusieurs paragraphes comportant des applications techniques directes qui seront d'une grande utilité pour les physiciens de l'industrie et pour les ingénieurs. Mais même dans ces paragraphes, on a, bien entendu, conservé la méthode théorique générale pour l'explication des phénomènes.

Dans le texte imprimé s'est glissé un certain nombre d'erreurs, dont quelques-unes sont dues à l'imprimeur. L'errata n'est point complet, mais généralement les fautes peuvent être facilement décelées. On y trouve aussi quelques explications incomplètes ou forcées, dues probablement au manque d'espace. L'auteur en a pris bonne note et dans la prochaine édition ces défauts seront sans doute amendés.

Il faut souligner une fois de plus la qualité fondamentale de l'ouvrage : sa clarté. Beaucoup de problèmes compliqués et difficiles à comprendre ont été présentés sous une forme facilement accessible. A ce point de vue, la lecture pourra être utile même pour un lecteur compétent, car ce livre rend plus clairs et systématise une foule de problèmes.

La parution de cet ouvrage représentant une contribution originale dans le domaine de la physique dans la République Populaire Roumaine sera saluée par tous ceux qui s'occupent d'études de physique.

A. Corciovei

A. САНИЕЛЕВИЧ, *Radioactivitatea* (Радиоактивность). Издательство Акад. РНР, Бухарест, 1956, 247 стр.

Ввиду того что число книг на румынском языке из области ядерной физики пока еще довольно ограничено, появление в свет труда проф. А. Саниелевича под заглавием „Радиоактивность” является весьма своевременным и соответствует возникшим потребностям, тем более что в некоторых областях промышленности и медицины, не говоря уже об ядерной физике, начали применять радиоактивные изотопы.

Эта книга, составленная на основе курса радиоактивности, который автор преподает в отделе атомной физики Физического факультета, но значительно более подробная, предназначена как для студентов, так и для кадров химиков и физиков соответствующих специальностей.

Книга требует от читателя университетской подготовки, а главы V и VI, менее доступные для понимания, — специальных знаний по теории.

Рецензируемый труд основан, главным образом, на экспериментальных данных, но содержит также и теории, относящиеся к различным явлениям. Первая глава носит исторический характер; в ней же даются и предварительные общие понятия; в следующей главе автор переходит к понятиям об атомной физике, необходимым для дальнейшего изложения.

С третьей главы начинается изложение самого предмета. Исходя из макроскопического характера радиоактивных процессов, автор исследует их количественные закономерности, выводя их для одного и до N нуклидов, генетически связанных или несвязанных с их производными. Автор выявляет также статистический характер процессов распада, излагая и опытную их проверку.

До перехода к микроскопическому характеру распада в главе „Спектроскопия и спектрометрия ядерных излучений” описываются различные методы исследования и определения интенсивности испускаемых излучений, а также и энергии этих излучений. После изложения принципов работы главных типов спектрометров автор

приводит полученные опытные данные — в виде таблиц и графиков, — подчеркивая дискретный характер спектров и отмечая появление при β -распаде как сплошного, так и дискретного спектра.

Полученные опытные данные обрабатываются в V главе, где излагается теория распада. В этой главе, на основе методов квантовой механики, разъясняются α -распад и эмпирическая зависимость Гейгера — Нутталла. Указана также связь между дискретным характером спектров и энергетическими уровнями ядра, которые и определяются на основании этих спектров.

В этой же главе излагается теория β -распада Ферми, в упрощенном виде, по Ферми, и указывается, как было предположено, существование нейтрино для объяснения сплошных β -спектров. Аргументация в пользу существования нейтрино, а также особо сложная опытная проверка этого факта представлены с замечательной ясностью и составляют одну из лучших частей книги (опыты Лейпунского, Аллена, Шервина, Крэна и Гальперна). Также для случая β -распада разъясняются кривые Саржента, на основании порядков недопущения переходов, и приводятся данные в связи с проверкой теории Ферми на основании графиков Кюри.

В той же V главе излагается и теория γ -распада, т. е. эмиссия γ -квантов, внутренняя конверсия и внутренняя конверсия с образованием пар „позитрон-электрон”. Сюда же включен и параграф, касающийся изомерных переходов, методов детектирования изомеров, причин существования изомерных состояний и энергетической схемы последних.

Анализируя взаимодействие излучения с веществом, автор исследует в VI главе абсорбцию излучений. Здесь рассматриваются: упругое рассеяние частиц α и β , зависимость средней потери энергии на единицу длины, удельная и полная ионизация, пробег частиц α и β ; при этом приводятся как использованные экспериментальные методы, так и полученные данные.

Объясняется поглощение γ -излучения, обусловленное эффектом Комптона, фотоэффектом и образованием пар. Излагается также γ -диффузия и проводится формула Клейна — Нишина. Ядерные реакции не включены в эту главу; они будут рассматриваться во II томе книги.

Взаимодействие излучений с веществом вызывает ряд эффектов, являющихся предметом VII главы. Здесь дается также ряд результатов оригинальных исследований по детектированию этого эффекта (микрокалориметрический метод).

При помощи микрокалориметрических измерений можно вывести радиоактивную постоянную нуклида, а также и полную ионизацию излучения. Калориметрические методы способствовали также разъяснению вопроса сохранения энергии в индивидуальном процессе распада.

Один из основных методов исследования в атомной физике основывается на фотоэффекте излучений. При помощи следов, оставленных на „ядерной эмульсии”, можно определить характер и энергию частиц. Эта часть книги, разработанная проф. И. Ауслендером, содержит предварительное изложение вопросов, связанных с приготовлением соответствующих эмульсий, а затем применение этих эмульсий для определения рассеяния, пробега и удельной ионизации частиц.

В этой же главе рассматриваются химические эффекты, люминесценция и окраска, а также и биологические эффекты излучений.

Таким образом книга является весьма полезной для тех, кто работает в области радиоактивности.

Джеавит Муса

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

Revue

de chimie

tome III, 1958, n° 1

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

REVUE DE CHIMIE

TOME III

1958

N° 1

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

COMITÉ DE RÉDACTION

C. D. NENIȚESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine, *rédacteur en chef* ; I. G. MURGULESCU, R. RIPAN, I. TĂNĂSESCU, E. MACOVSCI, membres de l'Académie de la République Populaire Roumaine ; E. ANGELESCU, EUG. SORU, CR. SIMIONESCU, CORIOLAN DRĂGULESCU, S. OERIU, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

R E V U E D E C H I M I E
X И М И Ч Е С К И Й Ж У Р Н А Л
J O U R N A L O F C H E M I S T R Y
Z E I T S C H R I F T F Ü R C H E M I E

S O M M A I R E
Tome III, N° 1
C O D E R Ж A H И E
C O N T E N T S
I N H A L T

1958

	Page
R. RIPAN et GH. MARCU, Étude de la structure des combinaisons anorganiques à l'aide des radioisotopes	5
R. RIPAN, C. STANISAV, GH. MARCU et M. VANCEA, L'hexamétaphosphate de sodium réactif en analyse quantitative	13
C. GH. MACAROVICI et MARIA MACAROVICI, Influence des liaisons $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$ et $-\text{C}\equiv\text{C}-$ des <i>p</i> -, <i>p'</i> -diaminodibenzyle, <i>p</i> -, <i>p'</i> -diaminostilbène et <i>p</i> -, <i>p'</i> -diaminotolane sur leurs produits d'addition avec les sels métalliques (Note II)	19
RADU RALEA et FLORIN MODREANU, Méthodes colorimétriques et polarographiques pour le dosage du cobalt et pour le dosage indirect du potassium	31
I. G. MURGULESCU und D. I. MARCHIDAN, Thermodynamische Eigenschaften binärer Salzgemische im geschmolzenen Zustand. II. Das System $\text{AgBr} + \text{AgCl}$	47
I. G. MURGULESCU und S. STERNBERG, Thermodynamische Eigenschaften binärer Salzgemische im geschmolzenen Zustand. III. Die Aktivitätsbestimmung aus den Schmelzdiagrammen für $\text{AgCl} + \text{KCl}$ - und $\text{AgCl} + \text{PbCl}_2$ - Gemische	55
I. G. MURGULESCU und D. I. MARCHIDAN, Thermodynamische Eigenschaften binärer Salzgemische im geschmolzenen Zustand. IV. Die Bestimmung der thermodynamischen Aktivität in dem System $\text{AgCl} + \text{KCl}$ aus Konzentrationsketten	69
S. STERNBERG, Thermodynamische Eigenschaften binärer Salzgemische im geschmolzenen Zustand. V. Die Bestimmung der thermodynamischen Aktivität aus den Schmelzdiagrammen folgender Gemische: $\text{AgBr} + \text{KBr}$; $\text{PbCl}_2 + \text{LiCl}$; $\text{PbCl}_2 + \text{NaCl}$ und $\text{PbCl}_2 + \text{CaCl}_2$	77
E. ANGELESCU, A. DIMBOVICEANU, H. ROTH et C. NICOLAU, Sur la régénération des milieux de culture, ayant servi au développement d'un micro-organisme. La vitesse de la consommation du sucre dans les cultures de streptocoque, en présence d'un facteur vitaminique (l'acide <i>p</i> -aminobenzoïque). II ^e Note	87
Е. АНДЖЕЛЕСКУ и И. ДАВИДЕСКУ, Капиллярный метод для определения крезолов	101
SIMION OERIU, Über die Verhältnisse der Methionin- und Cysteinwerte, die sich unter Einwirkung von Cystein in tierischen und pflanzlichen Organismus bilden	119
PETRU SPACU, CONSTANȚA GHEORGHIU, MARIETA BREZEANU and SANDA POPESCU, New synthesis in the chemistry of complex compounds. I. Complex compounds of cobalt (III)	127
Т. И. ПИРТЯ, Е. АНТОНЕСКУ и П. БУКШАН, Новый метод весового определения кобальта в присутствии никеля и других элементов	139
Ф. МОДРЯНУ, С. ФИШЕЛЬ и А. КАРПОВ, К вопросу о множественных пятнах в хроматографии с двумя конкурирующими анионами	147
I. V. NICOLESCU, MAXIMILIAN SPINZI, CRISTIANA FORDEA et ION COSTOV, Propriétés physiques des catalyseurs solides. II. Étude de la conductibilité électrique du catalyseur utilisé dans le processus de conversion du méthane	165

R É D A C T I O N : B U C A R E S T , 1 2 5 , C A L E A V I C T O R I E I

ÉTUDE DE LA STRUCTURE DES COMBINAISONS ANORGANIQUES À L'AIDE DES RADIOISOTOPES

PAR

R. RIPAN

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

et GH. MARCU

Les combinaisons complexes constituent à l'heure actuelle un chapitre très développé de la Chimie, en raison de leur importance tant pour l'analyse chimique que pour les processus technologiques. L'étude de leur formation et de leur stabilité a beaucoup contribué à la connaissance de la structure des combinaisons chimiques. Dans ce domaine et, plus particulièrement, pour les combinaisons complexes à l'état solide, l'analyse roentgenographique s'est avérée d'une valeur indiscutable.

On a également obtenu, mais dans une mesure plus réduite, des résultats avec des solutions, surtout en milieu aqueux, en raison du caractère dissociant de l'eau et surtout pour les complexes très stables, à constante d'instabilité très petite. Ce problème se pose surtout pour les atomes bivalents des éléments de transition : Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , etc., dont les liaisons sont, dans les combinaisons, en grande partie ioniques. Pour ces combinaisons, les déterminations physiques habituelles ne peuvent être utilisées qu'avec beaucoup de difficulté, et les résultats n'en sont pas toujours précis.

Pour étudier ces combinaisons, nous disposons maintenant d'un nouveau « réactif » : le radioisotope.

L'emploi des radioisotopes lorsqu'il s'agit de problèmes de structure, de stabilité et de solubilité, a déjà acquis un développement assez important.

Nous présentons dans ce travail deux séries de résultats concernant l'étude du problème de la connaissance de la structure des combinaisons complexes au moyen d'isotopes radioactifs.

1. Une première série de résultats ont été obtenus après une étude qui se proposait d'éclaircir la question de la stabilité, en solution, des cations complexes du type $[\text{Me Py}_2] \text{X}_2$, pour lesquels $\text{Me} = \text{Zn}$, et $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- et SCN^- , cations décomposés par les réactifs habituels — $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Na_2HPO_4 , etc. — et déplaçant l'équilibre de dissociation de l'amine vers les systèmes stables ZnS ou ZnNaPO_4 .

Afin de déterminer la nature des liaisons dans les combinaisons du type $[\text{Zn Py}_2] \text{X}$ et, par conséquent, l'existence de l'ion complexe dans la solution, nous avons utilisé la méthode des indicateurs radioactifs, avant la séparation de la solution.

Les recherches effectuées dans ce domaine de la radiochimie ont établi que pour les atomes à liaison ionique l'échange isotopique est rapide, tandis qu'il est nul ou très lent pour ceux à liaison covalente. Nous citerons à cet égard les travaux de M. Haissinsky et R. Dandel [1], de F. A. Long [2] et ceux de A. Grünberg et F. Filionov [3], qui ont établi que les atomes centraux des combinaisons complexes ne subissent pas pratiquement d'échange isotopique.

À la suite de ces conclusions, nous avons essayé d'établir l'existence des combinaisons complexes du type $[\text{Zn Py}_2] \text{X}_2$. Nous avons utilisé à cet effet l'isotope radioactif du zinc ^{65}Zn , les combinaisons de ce type n'ayant pas encore été étudiées.

Nous avons étudié dans le présent travail l'échange isotopique dans un milieu homogène entre les ions $^{65}\text{Zn}^{2+}$ et les combinaisons de la série $[\text{Zn Py}_2] \text{X}_2$, en présence d'acétone et d'un peu d'eau, cette dernière afin de diluer le milieu.

Pour la synthèse des dérivés nouveaux, nous avons eu recours aux méthodes classiques [4]. Les combinaisons étudiées étaient dissoutes tour à tour dans l'acétone, avec adjonction d'une petite quantité de $^{65}\text{ZnSO}_4$ dont la radioactivité était connue. Après un certain laps de temps, les dérivés étaient éliminés du système en reprécipitant par l'eau, tandis que l'acétone était évaporée au bain-marie à 56°C . On filtrait ensuite le précipité et on déterminait l'activité de la partie liquide et du précipité. Connaissant l'activité des solutions initiale et finale, et les quantités de substances qui ont réagi, on déterminait la valeur de l'échange isotopique en centième, ainsi qu'il résulte du tableau 1.

Les résultats obtenus permettent de constater l'existence d'un échange isotopique très lent (environ quelques centièmes), caractéristique des atomes centraux, qui, au bout de 360 heures (15 jours) atteint à peine à peu près 10%. Ce fait plaide en faveur de l'existence de combinaisons complexes $[\text{Zn Py}_2] \text{X}_2$, où $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , SCN^- , et en faveur de leur stabilité même dans des solutions aqueuses très diluées, stabilité qui est détruite par les réactifs qui précipitent les sels respectifs de zinc.

2. Afin de connaître d'une façon précise les propriétés de ces combinaisons dans l'eau, nous avons déterminé la solubilité (ou le produit de solubilité) en utilisant la méthode des indicateurs radioactifs laquelle, comparée aux méthodes classiques de détermination de la solubilité, se fait remarquer par sa précision et par la rapidité de l'exécution.

En principe, la méthode consiste en une synthèse de la combinaison à étudier, synthèse exécutée de façon à ce que cette combinaison contienne un des éléments composants sous la forme d'un mélange d'atomes stables et d'atomes radioactifs.

Tableau 1

Valeurs des échanges isotopiques

N°	Combinaison	Durée heures	Activité en imp./min.			Balance de l'activité	Echange iso-topique
			Solution initiale	Solution finale	Précipité		
1	[ZnPy ₂]Cl ₂	1	5 742	5 540	113	2,1	2,09
		24	6 918	6 576	207	1,96	3,04
		360	6 230	4 675	430	2,4	8,38
2	[ZnPy ₂]Br ₂	1	6 918	6 546	220	2,2	3,24
		24	5 457	5 146	180	2,4	3,35
		360	5 230	4 606	520	2,0	10,13
3	[ZnPy ₂]I ₂	1	4 566	4 446	42	1,7	0,93
		24	4 566	4 421	54	2,0	1,20
		360	4 184	3 865	277	2,2	6,83
4	[ZnPy ₂] (SCN) ₂	1	4 566	4 407	65	2,1	1,39
		24	4 566	4 367	90	2,4	2,00
		360	4 184	3 684	404	2,3	9,84

Du rapport des activités et des poids entre l'étalon et la portion liquide filtrée, on détermine la solubilité S , à l'aide de la relation

$$\frac{I_e}{G_e} = \frac{I_f}{S} \quad (I)$$

où I_e représente l'activité de l'étalon en imp./min.,
 I_f l'activité d'un ml de liquide filtré en imp./min.,
 G_e le poids de l'étalon en grammes,
 S la solubilité de la substance analysée par gramme de solution.

En remplaçant le rapport $\frac{I_e}{G_e}$ par $I_{sp.}$, c'est-à-dire par l'activité spécifique de l'étalon, et en tenant compte du poids P du volume filtré, on obtient la relation de détermination directe de la solubilité S en centièmes :

$$S = \frac{I_f}{I_{sp.} \cdot P} \cdot 100 \quad (II)$$

Les valeurs des solubilités et des produits de solubilité sont consignées dans le tableau 3, l'activité des liquides filtrés (I_f) obtenus

pratiquement, dans le tableau 4, et les activités spécifiques des étalons (I_{sp}), déterminées pratiquement, dans le tableau 2.

Tableau 2
Activités spécifiques des étalons

Etalon	N°	G_e g	I_e imp./min.	Val. moyenne I_e imp./min.	$I_{sp} = \frac{I_e}{G_e}$	Val. moyenne I_{sp}
[ZnPy ₂] Cl ₂	1	0,6703	3 133 3 157 3 152	3 147	4 696	4 682
	2	0,6665	3 108 3 107 3 122	3 112	4 669	
[ZnPy ₂] Br ₂	1	0,8844	3 326 3 336 3 348	3 337	3 773	3 788
	2	0,6295	2 375 2 425 2 382	2 394	3 803	
[ZnPy ₂] I ₂	1	0,3869	3 280 3 243 3 257	3 260	8 424	8 453
	2	0,3926	3 333 3 332 3 326	3 330	8 482	
[ZnPy ₂] (SCN) ₂	1	0,0718	2 904 2 902 2 925	2 910	4 052	4 053
	2	0,0705	2 861 2 862 2 853	2 858	4 054	

Il résulte des tableaux que le terme qui contient du chlore est le plus soluble, la solubilité décroissant ensuite dans le sens $\text{Br}^- > \text{I}^- > \text{SCN}^-$, le dérivé renfermant SCN^- étant le moins soluble, fait qui justifie son emploi pour la détermination quantitative du zinc, sous cette forme.

Mentionnons encore que les valeurs trouvées par nous pour le dérivé contenant SCN^- sont très proches de celles indiquées par divers

auteurs : nous avons trouvé une solubilité de $1,31 \cdot 10^{-3}$, la valeur indiquée par les publications étant de $1,35 \cdot 10^{-3}$ [5].

Tableau 3
Activité I_f du liquide filtré

Combinaison étudiée	E s s a i								Valeur moyenne générale I_f imp./min.
	1		2		3		4		
	I_f	val. moyenne	I_f	val. moyenne	I_f	val. moyenne	I_f	val. moyenne	
$\{ZnPy_2\} Cl_2$	725 671 703 678	694	640 632 636 632	635	669 630 673 650	655	612 631 626 623	623	652
$\{ZnPy_2\} Br_2$	253 256 251 242	250	263 252 265 268	262	249 248 246 249	248	251 263 259 260	258	254
$\{ZnPy_2\} I_2$	195 171 183 198	187	185 190 185 186	186	168 183 180 166	174	188 170 194 173	181	182
$\{ZnPy_2\} (SCN)_2$	164 179 175 168	171	184 173 183 178	179	194 187 192 190	190	179 182 187 185	183	180

Tableau 4
Solubilités et produits de solubilité

Complexe	Solubilité		Produit de solubilité
	g/l	mol/l	
$[ZnPy_2] Cl_2$	13,93	$4,73 \cdot 10^{-2}$	$4,23 \cdot 10^{-4}$
$[ZnPy_2] Br_2$	6,706	$1,75 \cdot 10^{-2}$	$2,14 \cdot 10^{-5}$
$[ZnPy_2] I_2$	2,153	$4,50 \cdot 10^{-3}$	$3,64 \cdot 10^{-7}$
$[ZnPy_2] (SCN)_2$	0,4441	$1,31 \cdot 10^{-3}$	$8,99 \cdot 10^{-9}$

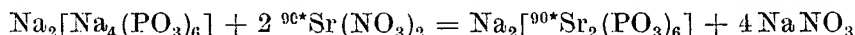
3. Une autre étude, faite par nous, à l'aide des isotopes radioactifs, a eu pour but d'obtenir des indications quant à la structure de l'hexamétaphosphate de sodium, $[Na_4(PO_3)_6]Na_2$ ou $[Na_2(PO_3)_6]Na_4$, en employant le ^{90}Sr radioactif, afin d'établir dans quelle mesure les atomes de strontium de l'hexamétaphosphate de strontium sont identiques.

L'emploi du ^{90}Sr permettra d'étendre les résultats encore à d'autres hexamétaphosphates.

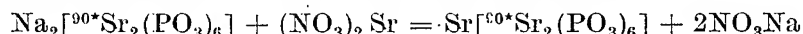
Le problème a été résolu par deux voies, toutes les deux utilisant ce Sr radioactif.

La synthèse de la substance étudiée a été effectuée de manière à ce qu'une partie des atomes dont on étudie l'équivalence soient radioactifs. Nous avons donc utilisé une synthèse que nous avons fait suivre d'une décomposition.

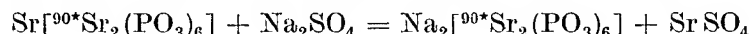
La substance étudiée dans le présent travail était l'hexamétaphosphate de strontium Sr [$^{90}\text{Sr}_2(\text{PO}_3)_6$]. La synthèse a été effectuée de façon à ce que le Sr radioactif ne soit introduit que dans l'ion complexe. A cet effet, on traite une solution bouillante d'hexamétaphosphate de sodium par une solution diluée d'azotate de strontium marquée par du strontium radioactif, jusqu'à ce que la solution devienne laiteuse. On ajoute quelques gouttes d'hexamétaphosphate de sodium, pour clarifier la solution, et on filtre pour supprimer toute trace de précipité. On a introduit ainsi dans la molécule complexe des ions de strontium radioactif :



Puis on ajoute, goutte à goutte, à chaud, une solution très chaude d'azotate de strontium stable, et on maintient à chaud pendant quelques minutes, jusqu'à la formation d'un précipité cristallin :



On filtre le précipité de $\text{Sr}[^{90}\text{Sr}_2(\text{PO}_3)_6]$, on le lave à l'eau bouillante et on le dissout dans HCl 1 : 10. On ajoute Na_2SO_4 et on maintient à chaud jusqu'à formation d'un fin précipité de sulfate de strontium :



Le précipité de SrSO_4 est filtré et lavé à l'eau et à l'alcool. Puis on détermine son activité ainsi que l'activité de la solution.

Tableau 5

Répartition de l'activité parmi les produits de décomposition

N°	Activ. sol. initiale imp./min.	Activité de la solution finale		Activité du précipité		Balance de l'activité	
		imp./min.	%	imp./min.	%	imp./min.	%
1	32 700	30 303	92,67	1 555	4,75	864	2,58
2	41 100	38 500	93,67	1 990	4,84	610	1,48
3	59 800	58 565	97,93	2 035	3,40	800	1,33
4	55 800	55 200	98,92	1 892	3,39	1 292	2,31
5	49 600	43 860	88,47	4 400	8,87	1 340	2,66

Des déterminations faites sur des substances fraîchement préparées — l'opération durant tout au plus une heure — on constate la répartition dont rend compte le tableau 5.

On constate qu'après la décomposition de la combinaison $\text{Sr}^{90}\text{Sr}_2(\text{PO}_3)_6$ la presque totalité de l'activité se trouve dans la solution et qu'il n'en passe qu'approximativement 5% dans le précipité (SrSO_4).

Cette répartition de l'activité, ainsi que le fait que seulement une partie de la quantité de strontium précipite lorsqu'on ajoute des ions SO_4^{2-} — les autres demeurant bien liés dans la solution —, nous portent à croire que les atomes de strontium, de la combinaison $\text{Sr}[\text{Sr}_2(\text{PO}_3)_6]$, sont liés différemment.

4. Ayant continué nos recherches au sujet du problème de la structure de l'hexamétaphosphate de sodium, nous avons également étudié la valeur de l'échange isotopique, en milieu homogène, entre l'hexamétaphosphate de strontium, d'une part, et les ions de strontium, d'autre part. On sait que cette méthode d'investigation peut fournir certaines informations lorsque les ions d'une combinaison sont liés différemment. On sait également que les ions des éléments liés par une liaison ionogène subissent, en général, un échange isotopique dans un intervalle de temps très court [1], alors que chez ceux liés par des liaisons covalentes, l'échange n'a pas lieu, ou ne se fait qu'à la longue [2].

A cause de cela, nous avons abordé le problème par deux voies. En premier lieu, nous avons fait la synthèse de la combinaison $\text{Sr}^{90}\text{Sr}(\text{PO}_3)_6$ et, après l'avoir dissoute dans du HCl , nous y avons ajouté des ions de strontium tels que le SrCl_2 . Après un certain temps, nous avons éliminé l'hexamétaphosphate de strontium du système homogène en neutralisant l'acide par du ZnO . De cette manière l'hexamétaphosphate précipite et, après filtration, on peut déterminer l'activité du liquide filtré. L'activité de la solution initiale étant connue, on calcule la valeur de l'échange isotopique. Il ressort du tableau 6 que les valeurs de l'échange isotopique atteignent environ 6% après les premières minutes, et n'augmentent guère après 360 heures. Ce fait peut être dû à la dégradation partielle de la combinaison lorsqu'elle est traitée par du HCl chaud, bien que nous ayons travaillé très vite, ce qui nous porte à croire que l'échange isotopique n'a pas eu lieu dans le système mentionné.

Tableau 6

Etude de l'échange isotopique dans le système :
 $\text{Sr}-[\text{Sr}^{90}\text{Sr}_2(\text{PO}_3)_6] + \text{Sr}^{2+}$

N°	Activité imp./min.		Echange isotopique %
	de la solution initiale	de la solution finale	
1	11 120	730	6,56
2	17 405	1 090	6,26
3	7 040	450	6,30
4	4 873	252	5,17

La deuxième série de déterminations a été effectuée dans les mêmes conditions avec un hexamétaphosphate dont tous les atomes de

strontium étaient marqués : $^{90}\text{Sr}[^{90}\text{Sr}(\text{PO}_3)_6]$. La valeur de l'échange isotopique a été établie de la même façon.

Dans ce cas — tous les atomes de strontium étant marqués — 1/6, c'est-à-dire 16% de l'activité de la liqueur filtrée devaient apparaître, en évaluant l'échange total entre les ions extérieurs à 50%.

Tableau 7

Détermination de l'échange isotopique pour le système :
 $^{90}\text{Sr}[^{90}\text{Sr}_2(\text{PO}_3)_6] + \text{Sr}^{2+}$

N°	Activité imp./min.		Echange isotopique %
	de la solution initiale	de la solution finale	
1	3 096	580	18,74
2	4 036	780	19,32
3	2 762	570	20,64
4	2 762	520	18,82

L'examen des résultats de l'échange isotopique (tableau 7) permet de constater l'apparition de l'activité autour de 19%, ce qui nous porte à croire que dans ce cas il y a eu un échange isotopique, ce qui confirme une fois de plus la supposition que les ions de strontium sont liés différemment. Il est d'ailleurs possible que l'intérieur de l'ion complexe renferme plus d'ions que l'extérieur, et cela dans la mesure où les résultats obtenus n'ont pas été influencés par d'autres facteurs.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. HAISSENSKY, R. DANDEI, Bull. Soc. Chim. France, 554 (1947).
2. F. A. LONG, J. Am. Chem. Soc., 61, 570 (1939).
3. A. ГРЮНБЕРГ, Ф. ФИЛИОНОВ, ДАН СССР, 31, 31 (1941).
4. A. MONARI, Riv. Chem. Med. Farm., 2, 196 (1884); R. VARET, C. R., 112, 622 (1891); C. R., 124, 1156 (1897); H. GROSSMAN, Br., 37, 568 (1904).
5. TREADWELL, Tabellen u. Vorschriften zur quantitativen Analyse, Leipzig, 1938, 68.

L'HEXAMÉTAPHOSPHATE DE SODIUM RÉACTIF EN ANALYSE QUANTITATIVE

PAR

R. RIPAN

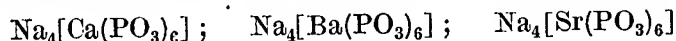
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

C. STANISAV, G. MARCU et M. VANCEA

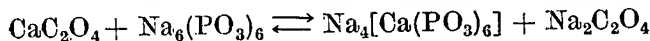
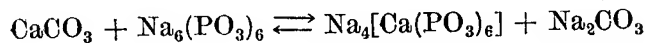
L'hexamétaphosphate de sodium jouit de la propriété extrêmement importante de donner facilement des combinaisons complexes avec les ions des métaux bivalents. Dans ces combinaisons il se forme — par coordination autour des ions des métaux bivalents du radical PO_3^- — des ions complexes du type :



les combinaisons obtenues avec le Ca, le Sr et le Ba étant bien connues :



Grâce à la propriété de former des combinaisons complexes, l'hexamétaphosphate de sodium dissout facilement les combinaisons difficilement solubles de ces éléments, telles que CaCO_3 et CaC_2O_4 [1], selon les équations :



C'est pourquoi l'hexamétaphosphate de sodium a trouvé un large emploi dans l'industrie, et plus particulièrement pour le traitement des eaux des chaudières à vapeur, étant donné sa propriété d'empêcher les dépôts de CaCO_3 . Actuellement, son emploi s'est généralisé en analyse chimique. Les travaux exécutés à l'Institut de Chimie de l'Académie de la R.P.R., filiale de Cluj, et par la chaire de chimie anorganique et analytique de l'Université «V. Babeș» de Cluj, montrent que l'hexamétaphosphate

de sodium peut être utilisé avec succès comme réactif dans les analyses, et qu'il est capable de donner des combinaisons complexes non seulement avec le Ca, le Sr et le Ba, mais aussi avec le Pb, le Fe^{3+} et l' Al^{3+} , etc., solubilisant l'une des combinaisons difficilement solubles, à savoir le PbSO_4 .

Aussi est-il appliqué dans l'analyse complexe des minerais pour les cas suivants :

Tableau 1

1. Séparation du PbSO_4 du SiO_2 [2]
2. Séparation du PbSO_4 de l' Au^{3+} et du Te^{4+} [3]
3. Séparation du Pb^{2+} du Bi^{3+} [4]
4. Séparation du Pb^{2+} du SO_4^{2-}
5. Séparation du Fe^{3+} du Cr^{3+}
6. Séparation du Fe^{3+} de l' Al^{3+}

1. R. Ripan et C. Stanisav [2] *) ont établi, dans le cas de la séparation quantitative du PbSO_4 du SiO_2 , que l'hexamétaphosphate de sodium forme — par la solubilisation quantitative du PbSO_4 — des combinaisons complexes solubles, du type : $\text{Na}_4[\text{Pb}(\text{PO}_3)_6]$ et $\text{Na}_2[\text{Pb}_2(\text{PO}_3)_6]$, le SiO_2 n'étant pas attaqué. Le Pb^{2+} est précipité à l'état de PbSO_4 et le complexe est détruit par le H_2SO_4 , à ébullition. La méthode s'applique surtout à l'analyse des minerais sulfureux de plomb, où la désagrégation oxydante produit du PbSO_4 , qui est difficilement séparable du SiO_2 , problème fréquemment soulevé en analyse quantitative. Par rapport aux méthodes classiques, qui exigent une grande quantité de réactifs et une longue durée pour la dissolution du PbSO_4 , l'emploi de l'hexamétaphosphate de sodium présente l'avantage d'agir rapidement sur le PbSO_4 , et à des concentrations beaucoup plus petites que celles des réactifs classiques. Les données ci-dessous illustrent l'exactitude de la méthode :

Tableau 2

N°	PbSO_4		E %	SiO_2		E %
	calculé g	trouvé g		calculé g	trouvé g	
1	0,02992	0,0300	+0,27	0,03031	0,0303	-0,03
2	0,02992	0,0299	-0,07	0,12990	0,1299	0,00
3	0,11968	0,1194	-0,23	0,03031	0,0304	+0,30

2. R. Ripan et G. Marcu [3] ont établi que l'hexamétaphosphate de sodium est un bon réactif pour la solubilisation du PbSO_4 en présence des ions d' Au^{3+} et de Te^{4+} , formés par suite de la désagrégation oxydante des minerais complexes qui contiennent du plomb, de l'or et du tellure. Ils ont également montré qu'après dissolution du PbSO_4 , l'hexamétaphosphate de sodium permet la précipitation et la séparation de l'or, à l'état

*) p. 44.

d'or métallique, par l'acide oxalique, en présence de la combinaison complexe de métaphosphate de plomb et de tellure. Le plomb de ce complexe est précipité à l'état de PbS par du H_2S , en milieu alcalin, tandis que le tellure est transformé en TeS_4Na_2 . Dans ce cas, l'emploi du $Na_3[(PO_3)_6]$ a un double avantage : en premier lieu, il permet la séparation de l'or avant le plomb — ce qui n'est pas réalisable par les autres méthodes — et supprime les pertes d'or, et en second lieu il permet la séparation, en milieu alcalin, du plomb de ce complexe, transformé en sulfure, le tellure passant à l'état de TeS_4Na_2 soluble, dont on précipite le tellure par du SO_2 .

Les données ci-dessous justifient encore l'exactitude de la méthode :

Tableau 3

N°	Au		E %	PbSO ₄		E %	Te		E %
	calculé g	trouvé g		calculé g	trouvé g		calculé g	trouvé g	
1	0,1095	0,1091	-0,36	0,0645	0,0643	-0,31	0,3393	0,0392	-0,26
2	0,0546	0,0542	-0,77	0,1250	0,1247	-0,24	0,1155	0,1152	-0,26
3	0,1086	0,1089	+0,27	0,1046	0,1040	-0,56	0,1251	0,1255	+0,32

3. C. Stanisav a appliqué l'hexamétaphosphate à la séparation du plomb d'avec le bismuth, lorsque le plomb est transformé en sulfate de plomb par le H_2SO_4 et que les traces de bismuth retenues par le sulfate sont éliminées en solubilisant le $PbSO_4$ par du $Na_3[(PO_3)_6]$ et en reprécipitant par du $PbSO_4$. On détermine le bismuth dans la solution à l'état de $BiPO_4$, grâce à la présence des ions de hexamétaphosphate, lequel, par ébullition avec du HNO_3 conc., se transforme en phosphate et précipite les ions de bismuth.

L'exactitude de la méthode ressort des données suivantes :

Tableau 4

N°	PbSO ₄		E %	Bi ₂ O ₃		E %
	calculé g	trouvé g		calculé g	trouvé g	
1	0,04635	0,0464	+0,32	0,10420	0,1440	-0,15
2	0,015461	0,01546	+0,05	0,02840	0,0283	-0,35
3	0,15451	0,1544	+0,06	0,00721	0,0072	-0,20

4. R. Ripan et M. Vancea [4] ont établi que l'hexamétaphosphate de sodium passe, par ébullition avec du $BaCl_2$, à l'état d'hexamétaphosphate de barium et agit comme un très bon réactif de séparation et de détermination des ions de SO_4^{2-} et de Pb^{2+} . Dans ce cas, par l'emploi du $Ba_2[Ba(PO_3)_6]$, en milieu chlorhydrique, le $PbSO_4$ se transforme en hexamétaphosphate de plomb soluble, l'ion de SO_4^{2-} précipitant à l'état de $BaSO_4$, qui se sépare quantitativement des ions de plomb. Cette méthode

s'applique avec beaucoup de succès au dosage du soufre des minerais de plomb. Son exactitude peut être vérifiée grâce aux données ci-après :

Tableau 5

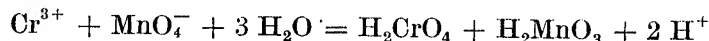
N°	S calculé g	S trouvé g	E %
1	18,39	18,50	+0,11
2	18,39	18,48	+0,09
3	18,39	18,29	-0,10

5. R. Ripan et C. Stanisav [2] *) ont utilisé l'hexamétaphosphate de sodium pour la séparation quantitative du fer d'avec le chrome, en se fondant sur la propriété que possède celui-ci de former facilement des combinaisons complexes et stables avec des éléments bivalents et trivalents. Dans les cas du Fe^{3+} et du Cr^{3+} , il se forme des combinaisons complexes solubles.

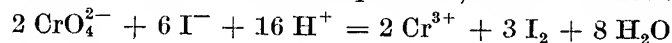
Ces complexes sont stables et ne sont pas décomposés par l'ammoniac mais, étant donné leurs constantes d'instabilité différentes, seul le Fe^{3+} précipite par le H_2S (en milieu ammoniacal et en présence de NH_4Cl) sous forme de sulfure, tandis que le Cr^{3+} demeure dans la solution à l'état de complexe.

Pour doser le fer, on dissout le SFe , sur du papier à filtrer, par du HCl 1 : 1. On transforme le Fe^{2+} en Fe^{3+} par du HNO_3 conc., à chaud, et on précipite le Fe^{3+} par le NH_4OH sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Par calcination, le $\text{Fe}(\text{OH})_3$ donne du Fe_2O_3 .

Afin d'éliminer l'excès de H_2S , on évapore la solution qui contient du chrome et on oxyde le Cr^{3+} par du KMnO_4 en milieu faiblement acide, selon la réaction :



L'excès de KMnO_4 est détruit par ébullition et donne du MnO_2 . On filtre et on dose le chrome iodométriquement, selon la réaction :



On titre l'iode, mis en liberté, par du $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Les résultats suivants illustrent l'exactitude de cette méthode :

Tableau 6

N	Fe		E %	Cr		E %
	calculé g	trouvé g		calculé g	trouvé g	
1	0,03102	0,0310	-0,06	0,03742	0,0374	-0,05
2	0,03102	0,0310	-0,06	0,03742	0,0374	-0,05
3	0,03102	0,0310	-0,06	0,03742	0,0374	-0,05
4	0,03102	0,0310	-0,06	0,03742	0,0374	-0,05
5	0,03102	0,0308	-0,07	0,03742	0,0375	+0,2
6	0,03102	0,0308	-0,07	0,03742	0,0376	+0,5

*) p. 48.

Ces données permettent de constater que l'hexamétaphosphate de sodium s'avère bon réactif en analyse quantitative, quand il s'agit de séparer les éléments. Il permet : la séparation du Pb^{2+} d'avec le SiO_2 ; l'analyse quantitative du système Pb^{2+} , Au^{3+} , Te^{4+} en présence du soufre ; la séparation du Pb^{2+} de petites quantités de Bi^{3+} ; le dosage du soufre en présence du plomb ; la séparation du Fe^{3+} et du Cr^{3+} , ainsi que celle du Fe^{3+} et de l' Al^{3+} .

Les procédés indiqués ci-dessus permettent de résoudre des problèmes d'analyse difficiles, en particulier lorsqu'il s'agit de minerais, étant à la fois plus commodes et plus rapides. Les erreurs ne dépassent pas celles qu'on admet pour les analyses courantes. Grâce à sa facilité de préparation et aux propriétés que nous avons indiquées, l'hexamétaphosphate de sodium a trouvé un large usage dans l'analyse chimique.

Pour commencer, nous nous sommes efforcés de connaître les combinaisons complexes solubles qui se forment en présence d'un excès d'hexamétaphosphate de sodium.

Actuellement, nous cherchons à établir la constitution des combinaisons complexes qui résultent de l'action de l'hexamétaphosphate de sodium sur les combinaisons difficilement solubles.

BIBLIOGRAPHIE

1. R. C. MEHROTRA, W. R. DHAR, Proc. nat. Sci. India, **16**, 50—69 (1950).
2. R. RIPAN, C. STANISAV, Studii și cercetări științifice, Acad. R.P.R., Filiala Cluj, **3**, 3—4 (1952).
3. R. RIPAN, G. MARCU, Bul. științ. Acad. R.P.R., Sect. št. tehn. chim., **6**, 243 (1954).
4. R. RIPAN, M. VANCEA, Studii și cercetări științifice, Acad. R.P.R., Filiala Cluj, **3**, 3—4, 51 (1952).

INFLUENCE DES LIAISONS
—CH₂—CH₂—, —CH=CH— ET —C≡C— DES *p*-, *p*'
-DIAMINODIBENZYLE, *p*-, *p*'-DIAMINOSTILBÈNE
ET *p*-, *p*'-DIAMINOTOLANE
SUR LEURS PRODUITS D'ADDITION
AVEC LES SELS MÉTALLIQUES

(NOTE II)

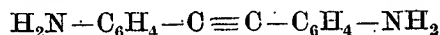
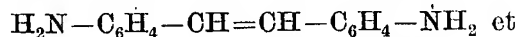
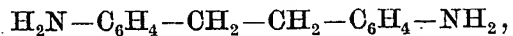
PAR

C. GH. MACAROVICI

MEMBRE CORRESPONDANT DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

et M. MACAROVICI

Dans une Note antérieure [1], nous avons montré que les bases organiques



peuvent donner, dans certaines conditions, des produits d'addition avec différents sels métalliques.

Lors de notre précédent travail nous avons obtenu, à partir du *p*-, *p*'-diaminodibenzyle et du *p*-, *p*'-diaminostilbène, les combinaisons suivantes :

- | | |
|--|---------------------------|
| 1. (R—CH ₂ —CH ₂ —R')·CuCl ₂ | poudre brune |
| 2. (R—CH ₂ —CH ₂ —R')·CuSO ₄ | poudre vert olive |
| 3. (R—CH ₂ —CH ₂ —R')·HgCl ₂ | microcristaux jaune clair |
| 4. (R—CH ₂ —CH ₂ —R')·HgBr ₂ | microcristaux jaune clair |
| 5. (R—CH ₂ —CH ₂ —R')·HgI ₂ | microcristaux jaune foncé |
| 6. (R—CH ₂ —CH ₂ —R')·CoCl ₂ | poudre bleu foncé |
| 7. (R—CH ₂ —CH ₂ —R')·Co·SO ₄ ·2 H ₂ O | microcristaux rouges |

8. $3(R-CH_2-CH_2-R') \cdot 2NiCl_2 \cdot 3H_2O(6H_2O)$ poudre vert foncé
9. $(R-CH=CH-R') \cdot CuSO_4$ poudre brun intense
10. $(R-CH=CH-R') \cdot HgCl_2$ poudre jaune
11. $(R-CH=CH-R')_2 \cdot CoCl_2 \cdot 2H_2O$ microcristaux jaune brun

Voici maintenant les résultats obtenus avec d'autres sels de métaux bivalents combinés aux trois bases organiques mentionnées ci-dessus — parmi lesquelles le *p*-, *p'*-diaminotolane dont nous ne nous étions pas occupés jusqu'à présent. Voici les résultats obtenus :

1. $(R-CH_2-CH_2-R') \cdot AgNO_3$ poudre jaune clair
2. $(R-CH_2-CH_2-R') \cdot ZnCl_2$ poudre jaunâtre
3. $(R-CH_2-CH_2-R') \cdot CdCl_2$ poudre blanche
4. $(R-CH=CH-R') \cdot AgNO_3$ poudre blanc grisâtre
5. $(R-CH=CH-R') \cdot ZnCl_2$ poudre jaune clair
6. $(R-CH=CH-R') \cdot CdCl_2$ poudre jaune clair
7. $(R-C \equiv C-R') \cdot CuSO_4$ microcristaux rhomboïdaux, rouge-brun
8. $(R-C \equiv C-R') \cdot AgNO_3$ microcristaux blanc grisâtre
9. $(R-C \equiv C-R') \cdot ZnCl_2$ microcristaux jaune tabac (jaune-brun)
10. $(R-C \equiv C-R') \cdot CdCl_2$ microcristaux jaune clair (chamois)
11. $(R-C \equiv C-R') \cdot HgCl_2$ poudre jaune tabac

Dans toutes les formules ci-dessus, $R = p-H_2N-C_6H_4-$ et $R' = p'-H_2N-C_6H_4-$.

L'insolubilité dans l'eau des bases utilisées et leur solubilité réduite dans les solvants organiques habituels ont été les plus grandes difficultés que nous ayons eu à surmonter au cours des synthèses des amines mentionnées. Nous avons utilisé comme solvants l'alcool éthylique et l'alcool méthylique.

Certains sels métalliques ($CuCl_2$, $CuSO_4$, $CoSO_4$) étant difficilement solubles dans ces solvants, ou formant des produits d'addition insolubles dans l'alcool méthylique (par exemple le $CoSO_4$), nous avons été obligés d'ajouter de l'eau aux solvants organiques employés ; la quantité d'eau ne doit pas dépasser une certaine limite, sans quoi elle provoque la séparation de la base organique (*p*-, *p'*-diaminodibenzyle, *p*-, *p'*-diaminostilbène et *p*-, *p'*-diaminotolane).

Les propriétés générales des combinaisons obtenues (par exemple la couleur et l'insolubilité dans les solvants habituels) nous permettent de conclure que les substances dont nous avons fait la synthèse sont des amines complexes, qui forment une nouvelle classe de combinaisons complexes, laquelle n'a pas encore été étudiée.

Les propriétés générales de ces amines complexes sont soumises à l'influence de certains facteurs, dont il nous faut citer : la structure de la chaîne aliphatique qui fait la liaison entre les deux noyaux benzéniques ;

la position occupée par les deux groupes aminiques dans la molécule des bases organiques considérées; la nature et la position des divers atomes ou groupes atomiques substitués aux noyaux benzéniques ou à la chaîne aliphatique; l'influence des anions des sels métalliques respectifs, etc.

Jusqu'à présent nous n'avons fait des synthèses qu'avec les dérivés *p*-aminés, non substitués, des bases correspondantes.

Tenant compte de l'influence de la structure de la chaîne aliphatique qui relie les noyaux benzéniques (par exemple sur la couleur des produits d'addition), on constate que :

La couleur des ammines obtenues — à partir du même sel (ZnCl_2 , CdCl_2 , HgCl_2 , etc.) et avec les trois bases organiques utilisées successivement — s'intensifie à partir de la combinaison obtenue avec le *p*-, *p'*-diaminodibenzyle et augmente avec le *p*-, *p'*-diaminostilbène, puis avec le *p*-, *p'*-diaminotolane. La couleur subit donc l'influence des liaisons simples, doubles ou triples. Par exemple :

$(\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}')\cdot\text{ZnCl}_2$	blanc
$(\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}')\cdot\text{ZnCl}_2$	jaune clair (chamois)
$(\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}')\cdot\text{ZnCl}_2$	jaune tabac
$(\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}')\cdot\text{CdCl}_2$	blanc
$(\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}')\cdot\text{CdCl}_2$	chamois clair
$(\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}')\cdot\text{CdCl}_2$	chamois
$(\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}')\cdot\text{HgCl}_2$	chamois
$(\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}')\cdot\text{HgCl}_2$	jaune
$(\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}')\cdot\text{HgCl}_2$	jaune tabac
$(\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}')\cdot\text{CuSO}_4$	vert olive
$(\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}')\cdot\text{CuSO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	brun foncé
$(\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}')\cdot\text{CuSO}_4$	rouge-brun

On constate également une certaine variation dans le groupe quand les sels (ZnCl_2 , CdCl_2 et HgCl_2) forment des produits d'addition avec la même base.

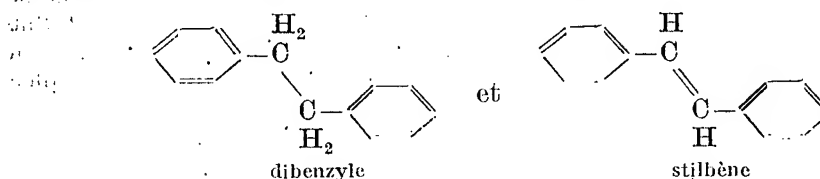
Les ammines contenant du nitrate d'argent sont blanches. Leur couleur grisâtre est due à une réduction du sel, qui s'accroît avec le temps.

La couleur des ammines est encore influencée par l'anion du sel métallique, ainsi que nous l'avons montré dans la Note précédente [1]. Par exemple, les ammines formées par les sels de mercure avec le *p*-, *p'*-diaminobenzyle ont une teinte chamois, qui devient de plus en plus foncée selon la progression : $\text{HgCl}_2 \rightarrow \text{HgBr}_2 \rightarrow \text{HgI}_2$. C'est aussi le cas des sels de cuivre et de cobalt :

$(\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}')\cdot\text{CuCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	$(\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}')\cdot\text{CoCl}_2$
brun	bleu
$(\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}')\cdot\text{CuSO}_4$	$(\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}')\cdot\text{CoSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
vert olive	rouge

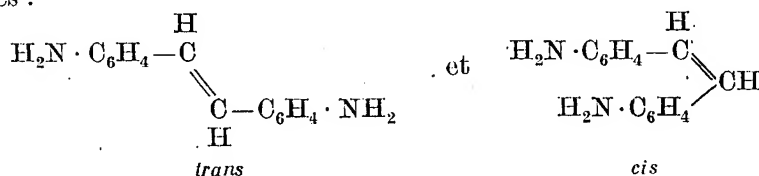
Ici intervient aussi l'influence des molécules d'eau qui entrent dans la composition de ces produits.

La structure des ammines complexes étudiées dépend avant tout de la structure des bases organiques qui participent à la synthèse. Il a été établi, au moyen d'études roentgenographiques [2], que le dibenzyle et le stilbène possèdent également des structures analogues. Ainsi, leur molécule est considérée «tendue». Les plans de cycles benzéniques sont parallèles, mais dirigés en sens contraire dans les prolongements de la chaîne aliphatique. La chaîne aliphatique a une position inclinée par rapport aux plans des noyaux benzéniques, formant avec chacun de ces plans un angle légèrement supérieur à 109° . Par conséquent, le dibenzyle et le stilbène peuvent être représentés de la manière suivante :



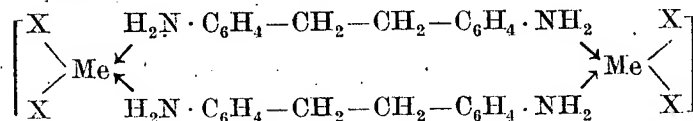
ayant les plans des cycles benzéniques perpendiculaires sur le plan de la chaîne aliphatique.

Les mêmes remarques au sujet de la structure sont valables aussi pour le tolane et les dérivés diamminés correspondants. D'ailleurs, P. Rugli [3] représente les isomères *cis* et *trans* du *p*-, *p*'-diaminostilbène par les formules :



Très probablement, ces isomères *cis* et *trans* réagissent différemment avec les sels métalliques pour former des produits d'addition. Nous avons travaillé seulement avec le *p*-, *p*'-diaminostilbène *trans*, et avec le *p*-, *p*'-diaminobenzyle et le *p*-, *p*'-diaminotolane, dont nous considérons la structure tendue.

En considérant les formules tendues de ces bases organiques, on peut supposer que, lors de la formation de produits d'addition avec les sels métalliques, un seul groupe aminique est fixé à l'atome métallique par une valence coordinative. La valence coordinative de l'autre groupe n'est pas engagée, ou elle est fixée, à son tour, à un deuxième atome métallique. Dans ce dernier cas, on est obligé d'admettre que les molécules des ammines complexes obtenues sont dimères ; elles pourraient être approximativement représentées par :



La détermination du poids moléculaire permettrait de vérifier cette supposition. Mais cette détermination est d'une réalisation difficile à cause de l'absence d'un solvant sans aucune influence sur l'édifice moléculaire des substances dont on a fait la synthèse. Par surcroît, les ammines complexes obtenues sont pratiquement insolubles dans les solvants habituels et se décomposent dans l'eau. Toujours est-il que l'utilisation du dioxane comme solvant permet d'obtenir avec le $(\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}') \cdot \text{HgCl}_2$ des solutions pouvant atteindre une concentration centimolaire, tandis qu'avec la pyridine on obtient des solutions plus concentrées de $(\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}') \cdot \text{ZnCl}_2$ et de $(\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}') \cdot \text{HgCl}_2$. En appliquant la méthode osmométrique indiquée par Barger [4], nous avons réussi à déterminer le poids moléculaire de ces trois substances.

Pour $(\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}') \cdot \text{HgCl}_2$ nous avons trouvé le poids moléculaire de 469,33, pour $(\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}') \cdot \text{ZnCl}_2$ de 336,05 et pour $(\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}') \cdot \text{HgCl}_2$ de 478,12.

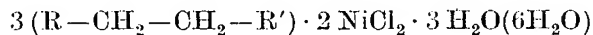
Calculés pour ces substances sous la forme de monomères, leurs poids moléculaires sont respectivement 483,66 ; 348,43 et 481,65.

Par conséquent, la supposition de la forme dimère doit être rejetée, et seule reste valable l'hypothèse que la base n'est reliée d'une manière coordinative, à l'atome métallique, que par un seul groupe aminique. Le fait que dans presque toutes les combinaisons obtenues (20 sur 22) il ne se fixe qu'une seule molécule de base s'explique probablement, avant tout, par le grand volume moléculaire de la base respective.

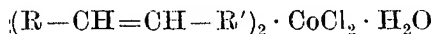
D'autre part, l'affinité spécifique des anions, rapportée à celle des cations métalliques lourds, peut également empêcher la fixation des molécules neutres à grand volume, pour former des complexes symétriques à indice normal de coordination.

Ces dernières considérations générales ont été mises en évidence surtout par les travaux de P. Pfeiffer et de ses collaborateurs [5], qui ont fait des synthèses dans des solutions aqueuses. Les solvants à l'aide desquels nous avons effectué nos synthèses peuvent exercer, eux aussi, une certaine influence sur la formation des ammines.

Seules les ammines dont la composition comprend des molécules d'eau fixent plus d'une molécule de base, ainsi que nous l'avons montré dans notre travail précédent, à savoir :



et



Le fait que les ammines obtenues sont pratiquement insolubles dans les liquides ayant servi de véhicule aux synthèses permet d'utiliser leur formation comme méthode de microdosage des ions métalliques respectifs. La difficulté pratique réside dans le fait que la synthèse des bases organiques, *p-p'*-diaminodibenzyle, *p-p'*-diaminostilbène et *p-p'*-diaminotolane est laborieuse et n'a qu'un petit rendement.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La synthèse des bases organiques, *p*-, *p*'-diaminodibenzyle (point d'ébullition 133°C), *p*-, *p*'-diaminostilbène *trans* (point d'ébullition 226–228°C) et *p*-, *p*'-diaminotolane (point d'ébullition 236°C), a été réalisée par l'un de nous d'après les données de la littérature de spécialité.

1. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{AgNO}_3$. On dissout 0,2 g de *p*-, *p*'-diaminodibenzyle dans 30 ml d'alcool méthylique et 0,3 g de AgNO_3 dans 20 ml d'alcool méthylique, et on mélange les solutions chaudes. En agitant, il s'en sépare immédiatement une poudre jaunâtre. On filtre à la trompe, on lave à l'alcool méthylique et on sèche dans le vide. La substance obtenue est insoluble dans les solvants organiques usuels. Elle s'hydrolyse dans l'eau et met en liberté la base.

Analyses

Argent :	Trouvé	Calculé
s = 0,0674 AgCl = 0,0252	Ag % = 28,14	28,22
s = 0,0513 AgCl = 0,0194	Ag % = 28,46	28,22

Azote :	Trouvé	Calculé
s = 0,008590; V = 0,8232 ml; T = 24°; P = 723 mm; N % = 10,48	10,99	
s = 0,008316; V = 0,7840 ml; T = 23°; P = 738 mm; N % = 10,56	10,99	

2. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$. Même procédé que dans le cas précédent. On dissout séparément 0,3 g de *p*-, *p*'-diaminodibenzyle dans 45 ml d'alcool méthylique et 0,19 g de ZnCl_2 dans 10 ml d'alcool méthylique. Le mélange des solutions produit immédiatement un précipité de couleur jaunâtre. On filtre, on lave à l'alcool méthylique et à l'éther et on sèche dans le vide. La substance présente des propriétés similaires à la précédente.

Analyses

Zinc :	Trouvé	Calculé
s = 0,0802 ZnNH_4PO_4 = 0,0408	Zn % = 18,64	18,77
s = 0,0912 ZnNH_4PO_4 = 0,0476	Zn % = 18,69 °	18,77

Chlore :	Trouvé	Calculé
s = 0,0816 AgCl = 0,0666	Cl % = 20,19	20,36
s = 0,0800 AgCl = 0,0648	Cl % = 20,04	20,36

Azote :	Trouvé	Calculé
s = 0,008913; V = 0,06860 ml; T = 31°; P = 732 mm; N % = 8,32	8,03	

3. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{CdCl}_2$. On mélange 0,3 g de *p*-, *p*'-diaminodibenzyle dissous dans 35 ml d'alcool éthylique avec 0,3 g de CdCl_2 dissous dans 30 ml d'alcool éthylique. Il en résulte immédiatement un précipité blanc.

On filtre, on lave avec très peu d'eau, puis à l'alcool et à l'éther et on sèche dans le vide.

Analyses

Cadmium :	Trouvé	Calculé
$s = 0,1396 \text{ CdSO}_4 = 0,0748$	$\text{Cd}\% = 28,29$	28,43
$s = 0,0884 \text{ CdSO}_4 = 0,0460$	$\text{Cd}\% = 28,06$	28,43

Chlore :	Trouvé	Calculé
$s = 0,1268 \text{ AgCl} = 0,0926$	$\text{Cl}\% = 18,07$	17,93
$s = 0,1110 \text{ AgCl} = 0,0812$	$\text{Cl}\% = 18,10$	17,93

Azote :	Trouvé	Calculé
$s = 0,008312$; $V = 0,5390 \text{ ml}$; $T = 24^\circ$; $P = 730 \text{ mm}$; $N\% = 7,15$		7,08
$s = 0,012100$; $V = 0,7742 \text{ ml}$; $T = 24^\circ$; $P = 735 \text{ mm}$; $N\% = 7,11$		7,08

4. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{AgNO}_3$. On mélange 0,2 g de *p*-, *p'*-diaminostilbène dissous dans 30 ml d'alcool méthylique avec 0,3 g de AgNO_3 dissous dans 20 ml d'alcool méthylique. Il se produit un précipité grisâtre. En raison de la réduction, la couleur grise s'intensifie avec le temps.

Analyses

Argent :	Trouvé	Calculé
$s = 0,0560 \text{ AgCl} = 0,0209$	$\text{Ag}\% = 28,09$	28,38
$s = 0,0658 \text{ AgCl} = 0,0246$	$\text{Ag}\% = 28,14$	28,38

Azote :	Trouvé	Calculé
$s = 0,011010$; $V = 1,127 \text{ ml}$; $T = 23^\circ$; $P = 731 \text{ mm}$; $N\% = 11,35$		11,05
$s = 0,012200$; $V = 1,185 \text{ ml}$; $T = 23^\circ$; $P = 729 \text{ mm}$; $N\% = 10,72$		11,05

5. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$. On dissout séparément 0,3 g de *p*-, *p'*-diaminostilbène dans 60 ml d'alcool méthylique et 0,19 g de ZnCl_2 dans 10 ml d'alcool méthylique. Le mélange des solutions donne un précipité pulvérulent, jaune clair. Les propriétés sont les mêmes que celles des substances précédentes.

Analyses

Zinc :	Trouvé	Calculé
$s = 0,0422 \text{ ZnNH}_4\text{PO}_4 = 0,0216$	$\text{Zn}\% = 18,70$	18,88
$s = 0,0610 \text{ ZnNH}_4\text{PO}_4 = 0,0318$	$\text{Zn}\% = 19,10$	18,88

Chlore :	Trouvé	Calculé
$s = 0,0535 \text{ AgCl} = 0,0444$	$\text{Cl}\% = 20,53$	20,46
$s = 0,0754 \text{ AgCl} = 0,0618$	$\text{Cl}\% = 20,27$	20,46

Azote :	Trouvé	Calculé
$s = 0,003205$; $V = 0,2450 \text{ ml}$; $T = 23^\circ$; $P = 728 \text{ mm}$; $N\% = 8,44$		8,40
$s = 0,004238$; $V = 0,3332 \text{ ml}$; $T = 23^\circ$; $P = 728 \text{ mm}$; $N\% = 8,68$		8,40

6. $C_{14}H_{14}N_2 \cdot CdCl_2$. Même procédé que pour les produits précédents. On part de 0,3 g de *p*-, *p'*-diaminostilbène dissous dans 60 ml d'alcool éthylique et de 0,3 g de $CdCl_2$ dissous dans 30 ml d'alcool éthylique. On obtient un précipité jaune clair.

Analyses

Cadmium :		Trouvé	Calculé
s = 0,0846	$CdSO_4 = 0,0442$	$Cd\% = 28,17$	28,57
s = 0,0925	$CdSO_4 = 0,0485$	$Cd\% = 28,27$	28,57

Chlore :		Trouvé	Calculé
s = 0,1216	$AgCl = 0,0891$	$Cl\% = 18,13$	18,02
s = 0,0914	$AgCl = 0,0662$	$Cl\% = 17,92$	18,02

Azote :		Trouvé	Calculé
s = 0,006205 ; V = 0,4018 ml ; T = 24° ; P = 725 mm ;		N% = 7,10	7,11
s = 0,012325 ; V = 0,8036 ml ; T = 24° ; P = 735 mm ;		N% = 7,25	7,11

7. $C_{14}H_{12}N_2 \cdot CuSO_4$. On dissout 0,3g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ dans 4–5 ml d'eau et on ajoute 10 ml d'alcool méthylique. On dissout, d'autre part, 0,3 g de *p*-, *p'*-diaminotolane dans 50 ml d'alcool méthylique. On mélange es deux solutions en versant la première dans la seconde et on agite en chauffant légèrement au bain-marie. Il se forme presque immédiatement un précipité microcristallin (cristaux en forme de rhombes) de couleur rouge-brun ; on filtre sur un creuset filtrant, on lave à l'alcool méthylique et à l'éther et on sèche dans le vide.

Le produit obtenu est insoluble dans les solvants organiques usuels. Il est assez stable dans l'eau, même à l'ébullition. Dissous dans l'acide chlorhydrique dilué, sa couleur vire au jaune-brun. Il brûle tranquillement, avec beaucoup de fumée.

Analyses

Cuivre :		Trouvé	Calculé
s = 0,0501	$CuO = 0,0106$	$Cu\% = 16,91$	17,29
s = 0,0800	$CuO = 0,0172$	$Cu\% = 17,17$	17,29

Soufre :		Trouvé	Calculé
s = 0,0672	$BaSO_4 = 0,0444$	$S\% = 9,07$	8,71

Azote :		Trouvé	Calculé
s = 0,008014 ; V = 0,5390 ml ; T = 26° ; P = 728 mm ;		N% = 7,35	7,61
s = 0,004079 ; V = 0,2940 ml ; T = 24° ; P = 728 mm ;		N% = 7,93	7,61

8. $C_{14}H_{12}N_2 \cdot AgNO_3$. On mélange 0,2 g de *p*-, *p'*-diaminotolane dissous dans 40 ml d'alcool méthylique avec 0,3 g de $AgNO_3$. Il en résulte immédiatement un précipité microcristallin de couleur grisâtre. On filtre et on

maintient à l'obscurité. L'eau et les acides dilués décomposent ce sel complexe. Le précipité est insoluble dans les solvants organiques habituels.

Analyses

Argent :		Trouvé	Calculé
s = 0,0446	AgCl = 0,0170	Ag% = 28,69	28,53
s = 0,0236	AgCl = 0,0090	Ag% = 28,20	28,53
Azote :		Trouvé	Calculé
s = 0,008380 ; V = 0,8036 ml ; T = 24° ; P = 732 mm ;		N% = 10,62	11,11
s = 0,012815 ; V = 1,2642 ml ; T = 24° ; P = 732 mm ;		N% = 10,92	11,11

9. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$. On mélange 0,3 g de *p*-, *p'*-diaminotolane dissous dans 50 ml d'alcool méthylique avec 0,2 g de ZnCl_2 dissous dans 20 ml d'alcool méthylique. Il en résulte immédiatement un précipité micro-cristallin de couleur jaune tabac.

Analyses

Zinc :		Trouvé	Calculé
s = 0,0940	$\text{ZnNH}_4\text{PO}_4 = 0,0474$	Zn% = 18,47	18,98
s = 0,1028	$\text{ZnNH}_4\text{PO}_4 = 0,0526$	Zn% = 18,75	18,98
Chlore :		Trouvé	Calculé
s = 0,0661	AgCl = 0,0554	Cl% = 20,73	20,60
s = 0,0366	AgCl = 0,0310	Cl% = 20,95	20,60
Azote :		Trouvé	Calculé
s = 0,013827 ; V = 0,9996 ml ; T = 24° ; P = 735 mm ;		N% = 8,04	8,13
s = 0,018233 ; V = 1,3426 ml ; T = 24° ; P = 735 mm ;		N% = 8,18	8,13

10. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{CdCl}_2$. La synthèse de ce sel complexe est effectuée, dans les mêmes conditions que pour les combinaisons précédentes, à partir de 0,3 g de *p*-, *p'*-diaminotolane dissous dans 50 ml d'alcool éthylique et de 0,3 g de CdCl_2 dissous dans 30 ml d'alcool éthylique. Il en résulte une substance jaune clair qui présente des propriétés analogues aux précédentes.

Analyses

Cadmium :		Trouvé	Calculé
s = 0,1362	$\text{CdSO}_4 = 0,0718$	Cd% = 28,43	28,72
Chlore :		Trouvé	Calculé
s = 0,0862	AgCl = 0,0638	Cl% = 18,31	18,12
Azote :		Trouvé	Calculé
s = 0,017698 ; V = 1,1172 ml ; T = 23° ; P = 731 mm ;		N% = 7,00	7,15
s = 0,011474 ; V = 0,7350 ml ; T = 23° ; P = 737 mm ;		N% = 7,16	7,15

11. $C_{14}H_{12}N_2 \cdot HgCl_2$. On dissout 0,3 g de $HgCl_2$ dans 15 ml d'alcool éthylique et 0,35 g de *p*-, *p'*-diaminotolane dans 60 ml d'alcool éthylique. On verse la première solution dans la seconde. Il se sépare immédiatement un précipité pulvérulent de couleur jaune tabac, insoluble dans les solvants organiques usuels. Dans l'eau, il se décompose à ébullition, avec séparation de la base.

Analyses

Mercure :		Trouvé	Calculé
s = 0,1270	HgS = 0,0612	Hg% = 41,55	41,80
Chlore :		Trouvé	Calculé
s = 0,0874	AgCl = 0,0509	Cl% = 14,41	14,79
s = 0,0478	AgCl = 0,0288	Cl% = 14,90	14,79
Azote :		Trouvé	Calculé
s = 0,006130 ; V = 0,3332 ml ; T = 27° ; P = 728 mm ;		N% = 5,92	5,83
s = 0,007995 ; V = 0,4410 ml ; T = 27° ; P = 725 mm ;		N% = 5,98	5,83

12. *Détermination du poids moléculaire* de quelques-unes des substances décrites ci-dessus. Nous nous sommes servis de la méthode osmométrique, pour la détermination des poids moléculaires, indiquée par Barger [4], pour $C_{14}H_{16}N_2 \cdot HgCl_2$ dissous dans du dioxane, pour $C_{14}H_{16}N_2 \cdot ZnCl_2$ dissous dans la pyridine et pour $C_{14}H_{14}N_2 \cdot HgCl_2$ également dissous dans la pyridine. Comme solution de comparaison nous avons utilisé des solutions d'azobenzène dans le dioxane ou la pyridine.

a) Nous avons dissous 0,0130 g de $C_{14}H_{16}N_2 \cdot HgCl_2$ dans 3,1 ml de dioxane, obtenant ainsi une solution à 0,419%, et l'avons comparée dans des tubes capillaires à des solutions d'azobenzène dans le dioxane, à différentes concentrations : 0,01 Mol, 0,009 Mol, 0,008 Mol, 0,007 Mol et 0,006 Mol. Les plus petites distances entre les ménisques de la solution à étudier et de la solution témoin ont été obtenues pour les solutions d'azobenzène à 0,009 Mol et à 0,008 Mol. Selon la formule de Barger, il en est résulté les poids moléculaires de 465,55 et de 523,75. En moyenne : 494,65.

Un autre échantillon, contenant 0,0234 g de $C_{14}H_{16}N_2 \cdot HgCl_2$ dissous dans 6,9 ml de dioxane (donc d'une concentration de 0,339%), a été comparé à des solutions d'azobenzène dans du dioxane, ayant des concentrations de 0,008 Mol, 0,007 Mol et 0,006 Mol. Les distances les plus petites entre les ménisques correspondent aux solutions d'azobenzène à 0,007 Mol et à 0,006 Mol. En calculant avec ces données, on obtient les poids moléculaires de 484,28 et de 423,75. En moyenne : 454,01.

La moyenne de toutes ces déterminations est de 469,33. Le poids moléculaire calculé pour $C_{14}H_{16}N_2 \cdot HgCl_2$ est de 483,66.

b) Nous avons dissous 0,0550 g de $C_{14}H_{16}N_2 \cdot ZnCl_2$ dans 3 ml de pyridine (donc 1,833%) et nous avons comparé cette solution à des solutions d'azobenzène dans la pyridine à 0,1 Mol, 0,09 Mol, 0,08 Mol, 0,07 Mol,

0,06 Mol, 0,05 Mol et 0,04 Mol. Les distances les plus petites entre les ménisques correspondent aux solutions d'azobenzène à 0,06 Mol et à 0,05 Mol. Le calcul fait avec ces données a fourni les poids moléculaires de 305,5 et de 366,6. En moyenne : 336,05. Le poids moléculaire calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ est de 348,43.

c) Nous avons dissous 0,0486 g de $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{HgCl}_2$ dans 1,2 ml de pyridine (donc 4,05%) et avons comparé cette solution à des solutions de pyridine dans l'azobenzène, à 0,1 Mol, 0,09 Mol, 0,08 Mol, 0,07 Mol et 0,06 Mol. Les distances les plus petites entre les ménisques correspondent aux solutions d'azobenzène à 0,09 Mol et à 0,08 Mol. Ces données ont fourni les poids moléculaires de 450,00 et de 506,25. En moyenne : 478,12. Le poids moléculaire calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{HgCl}_2$ est de 481,65.

BIBLIOGRAPHIE

1. C. GH. MACAROVICI, Bull. Sci. Acad. Roumaine, **23**, 61—72 (1940).
2. JAGATTARAN DHAR, Current Sci., **2**, 480 (1934); C. **2**, 1586 (1934); Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci., **9**, 1 (1935); C. **1**, 1522 (1935); J. MONTEATH ROBERTSON, Proc. Roy. Soc. London. Ser. A. **146**, 473 (1934); C. **1**, 1522 (1935); *idem*, **150**, 348 (1935); C. **2**, 1525 (1935); J. MONTEATH ROBERTSON, MATA PRASAD, IDA WOODWAERD : *idem*, **154**, 187 (1936); C. **1**, 3813 (1936); J. MONTEATH, I. WOODWAERD : *idem*, **162**, 568 (1937); C. **1**, 861 (1938).
3. P. RUGGLI, F. LANG, Helv. Chim. Acta, **19**, 996 (1936); P. RUGGLI, A. STAUB, *idem*, **19**, 1288 (1936); P. RUGGLI, Bul. Soc. Chim. France, **5**, **3**, 2165 (1936).
4. BARGER, B. **37**, 1754 (1904).
5. P. PFEIFFER, TH. FLEITMANN, T. INONE, Z. anorg. u. allg. Chem., **192**, 346 (1930); P. PFEIFFER, S. MÜLLENHEIM, Journ. Prakt. Chem., **2**, **137**, 9 (1933).

Laboratoire de Chimie générale
de l'Université «Victor Babeş», Cluj

MÉTHODES COLORIMÉTRIQUES ET POLAROGRAPHIQUES POUR LE DOSAGE DU COBALT ET POUR LE DOSAGE INDIRECT DU POTASSIUM *)

PAR

RADU RALEA et FLORIN MODREANU

Il existe de nombreuses réactions qui donnent des produits colorés par oxydation du cobalt. Parmi les plus connues en Chimie analytique nous citerons : celle d'Evans [1], qui, en oxydant le Co par du Na_2O_2 en solution ammoniacale, obtient une coloration rouge, celle de A. Blanchetière et J. M. Pirlot [2] qui obtiennent une coloration verte en oxydant le Co par l'eau oxygénée en présence de KHCO_3 . D. P. Stecherbov [3] utilise l'air pour oxyder le Co en présence du sel nitroso — R.

A. de Sousa [4] a imaginé une microméthode pour déceler le cobalt d'après la coloration verte qui se produit lorsqu'on oxyde le Co par du H_2O_2 en présence de NaHCO_3 , tandis que G. Telep et D. F. Boltz [5] ont indiqué une méthode spectrophotométrique pour le dosage du cobalt, méthode qui utilise la même réaction.

Nous avons trouvé que l'ion Co^{2+} , oxydé par le peroxyde de sodium en présence d'acide sulfosalicylique donne une coloration qui peut être brune, brun-jaunâtre ou vert intense, selon la proportion d'acide sulfosalicylique. Ces composés, très solubles, n'ont pas été identifiés. Nous avons déjà trouvé que l'oxydation du cobalt par Na_2O_2 , en présence d'un salicylate alcalin, produit une coloration verte, qui a été employée pour établir des méthodes d'analyse colorimétrique [6] et polarographique [7] pour le cobalt. Nous avons également cherché à établir si d'autres dérivés de l'acide salicylique, tels que l'acide *p*-aminosalicylique (PAS), ne seraient pas plus avantageux pour les analyses. Pour le moment, nous

*) Note présentée au XV^e Congrès international de Chimie pure et appliquée de Lisbonne, 9-16 septembre 1956.

avons limité nos études à l'utilisation de la réaction du salicylate et du sulfosalicylate, afin d'élaborer de nouvelles méthodes pour le dosage direct du cobalt et le dosage indirect du potassium.

DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DU COBALT

Tout d'abord, pour établir les meilleures conditions de production de la coloration, nous avons varié les proportions du réactif. Dans un ballon jaugé de 50 ml, nous avons ajouté, à une quantité constante de 0,910 mg de Co^{2+} (sous la forme d'une solution d'azotate de cobalt), de l'acide sulfosalicylique à 0,1 Mol, en proportions variables, et puis du peroxyde de sodium en quantité suffisante pour obtenir la coloration maximum. Après arrêt du dégagement d'oxygène, on complète jusqu'à la marque avec de l'eau. Pour mesurer l'intensité de la teinte de ces échantillons, on a utilisé le photomètre soviétique FEK-M, avec filtre bleu et cuves de 10,0 mm d'épaisseur utile.

Les résultats sont inscrits dans le tableau 1.

Tableau 1

Acide sulfosalicylique 0,1 Mol ml	$D = \log I_0/I$	Coloration apparente
1,0	0,320	Brun foncé
2,0	0,305	Brun foncé
3,0	0,310	Brun-jaunâtre
5,0	0,310	Brun-jaunâtre
10,0	0,310	Vert-jaunâtre
20,0	0,305	Vert intense
35,0	0,305	Vert intense
50,0	0,310	Vert intense

Les résultats montrent que la coloration apparente de la solution commence par être brun foncé, puis, en passant par le brun, le brun-jaunâtre et le vert-jaunâtre, elle finit par devenir vert intense — lorsque la quantité d'acide sulfosalicylique passe de 1 cc à 50 cc — sans que la densité optique, mesurée au filtre bleu, se soit beaucoup modifiée par l'augmentation de la proportion d'acide sulfosalicylique, la quantité de cobalt restant constante.

Cependant, pour obtenir des solutions de la même couleur verte, il est nécessaire d'ajouter une quantité d'au moins 20 ml d'acide sulfosalicylique à 0,1 Mol.

En ce qui concerne la quantité de peroxyde de sodium nécessaire pour développer la couleur stable, elle doit augmenter avec la quantité d'acide sulfosalicylique employée, parce que la couleur verte n'est stable qu'en milieu fortement alcalin. Si l'acidité est neutralisée par du NaOH,

il ne faut plus que 10 à 20 granules de Na_2O_2 d'environ 1 mg chacune pour développer la coloration.

Après neutralisation, la quantité de peroxyde ne doit pas être rigoureusement respectée. Même si on ajoute 40 granules, l'intensité de la coloration verte reste stable et identique à celle obtenue avec 10 granules et la densité optique ne change pas. Cependant dans le cas d'un grand excès de Na_2O_2 la stabilité de la solution est bien moindre et la solution jaunit après 30 à 60 minutes, circonstance qui nous a fait renoncer à l'étude de l'influence des modifications du pH.

Par raison de commodité, nous avons donc utilisé un réactif neutralisé comme suit : on ajoute 25,4 g d'acide sulfosalicylique à une solution de 8 g de NaOH dans 50—60 ml d'eau. On agite et on chauffe jusqu'à dissolution complète, puis on refroidit à 0°. Après cristallisation du sel de sodium, on décante le liquide, on lave 2 ou 3 fois à l'eau bidistillée froide et on prépare une solution saturée de sulfosalicylate de sodium.

Pour tracer la courbe d'étalonnage, nous avons utilisé une solution de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, chimiquement pur qui contenait 0,455 mg de Co^{2+} par ml. Des quantités variables (de 0,5 jusqu'à 3,5 ml) de cette solution étaient introduites dans des ballons jaugés de 50 ml de capacité; on diluait chaque échantillon avec 20—30 ml d'eau distillée et on ajoutait dans chacun 5 ml de réactif, 10—20 granules de Na_2O_2 , et 0,1—0,2 de SO_3Na_2 solide après arrêt du dégagement d'oxygène, puis après dissolution on complétait jusqu'à la marque avec de l'eau.

Ces solutions étaient examinées avec un photomètre FEK-M, à filtre bleu, dans des cuves de 10,0 mm. Le zéro de densité optique était établi par comparaison avec une solution aqueuse qui contenait 5 ml de réactif pour un volume total de 50 ml.

Les résultats obtenus de cette manière sont inscrits dans le tableau 2 et la courbe d'étalonnage dans la figure 1.

On voit que les points ne sont pas inscrits sur une seule droite, mais sur deux droites distinctes : l'une qui passe par les points correspondants aux teneurs de 0,0—0,7 mg de Co, et l'autre par les points correspondant à 0,8—1,6 mg de Co.

Les résultats expérimentaux coïncident d'une manière satisfaisante avec la courbe d'étalonnage tracée. Les erreurs sont de l'ordre de grandeur permis par l'appareil de mesure utilisé

Tableau 2

Solution de Co^{2+} , ml	Co, mg	D
0,5	0,226	0,075
0,5	0,227	0,080
0,7	0,319	0,110
0,8	0,364	0,130
0,8	0,364	0,125
1,0	0,455	0,160
1,0	0,455	0,155
1,2	0,546	0,195
1,2	0,546	0,190
1,5	0,682	0,240
1,5	0,682	0,235
1,8	0,819	0,280
1,8	0,819	0,275
2,0	0,910	0,305
2,0	0,910	0,310
2,2	1,001	0,330
2,5	1,137	0,380
2,5	1,137	0,375
2,5	1,274	0,415
2,8	1,274	0,415
3,0	1,365	0,440
3,0	1,365	0,445
3,2	1,456	0,470
3,2	1,456	0,475
3,5	1,592	0,510

($D \pm 0,005$). Si on n'ajoute pas du sulfite de sodium, les erreurs peuvent être plus grandes par suite des bulles gazeuses qui se forment et adhèrent aux parois de la cuve.

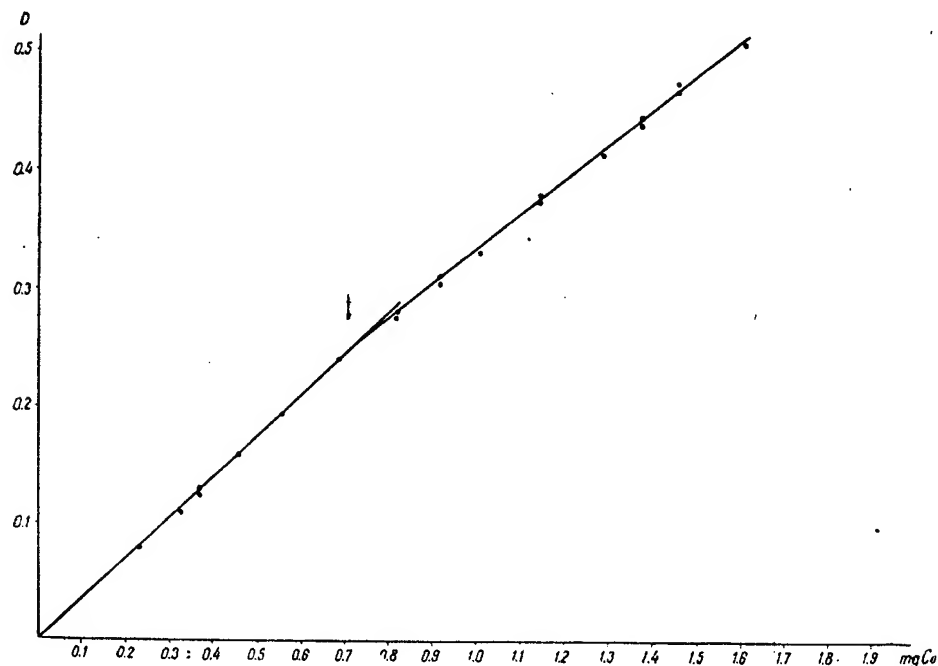


Fig. 1. -- Courbe d'étalonnage pour le dosage du Co, par l'acide sulfosalicylique et le peroxyde de sodium.

Tableau 3

Co, mg dans l'échantillon	D immédiate-ment	D après			
		15 min	30 min	45 min	60 min
0,227	0,075	0,075	0,075	0,075	0,080
0,455	0,155	0,155	0,155	0,155	0,155
0,910	0,305	0,305	0,305	0,305	0,305
0,910	0,310	—	—	—	0,310
0,910	0,310	—	—	—	0,310
1,365	0,445	0,440	0,445	0,445	0,445

Nous devons ajouter que les variations normales de la température du local où étaient effectués les essais n'ont pas une influence sensible sur la densité optique des solutions.

Nous avons également vérifié la stabilité de la coloration avec le temps, lorsque les solutions étaient fortement éclairées, et nous avons trouvé qu'elle restait stable assez de temps pour permettre les mesures, ainsi que le démontre le tableau 3.

D'ailleurs la durée de la stabilité optique des solutions est de beaucoup supérieure à la durée indiquée.

Tableau 4

Co, mg dans l'échan- tillon	Ni, mg dans l'échantillon	D		Co trouvé d'après la courbe d'étalonnage (mg)	
0,910	1,0	0,310	0,310	0,910	0,910
0,910	2,0	0,310	0,310	0,910	0,910
0,910	5,0	0,310	0,310	0,910	0,910
0,910	10,0	0,305	0,310	0,892	0,910
0,910	20,0	0,335	0,330	1,001	0,960
0,910	50,0	0,360	0,360	1,174	1,174

Tableau 5

Co, mg dans l'échan- tillon	Zn, mg dans l'échantillon	D		Co trouvé d'après la courbe d'étalonnage (mg)	
0,910	2,0	0,310	0,310	0,910	0,910
0,910	4,0	0,305	0,310	0,892	0,910
0,910	6,0	0,305	0,310	0,892	0,910
0,910	10,0	0,310	0,310	0,910	0,910
0,910	15,0	0,400	(opalescence)	1,229	
0,910	18,0	(opalescence intense)		—	—
0,910	20,0	(floculation)		—	—

Nous avons étudié aussi l'influence de la présence d'autres cations qui accompagnent le plus souvent le cobalt dans les échantillons à essayer.

Dans ce but, les solutions ont été préparées de la manière déjà indiquée, mais en ajoutant, dès le commencement, certaines quantités d'autres ions.

Le tableau 4 montre les résultats dans le cas de la présence du Ni^{2+} .

Le dosage colorimétrique de 0,91 mg de Co n'est donc pas entravé par la présence de 10 mg de Ni^{2+} . Pour des quantités plus grandes, les erreurs deviennent importantes.

Le tableau 5 montre l'influence de la présence du Zn^{2+} .

Il s'ensuit que 10 mg de Zn^{2+} est la plus grande quantité qui n'entrave pas le dosage de 0,91 mg de Co.

Dans le tableau 6 nous indiquons les résultats obtenus dans le cas de la présence du Cd^{2+} .

Tableau 6

Co, mg dans l'échan- tillon	Cd, mg dans l'échantillon	D		Co trouvé d'après la courbe d'étalonnage (mg)	
0,910	1,0	0,310	0,310	0,910	0,910
0,910	1,6	0,310	0,305	0,910	0,892
0,910	2,0	0,305	0,310	0,892	0,910
0,910	4,0	0,340	0,335	0,041	1,001
0,910	10,0	(floculation)		—	—

On voit que la quantité de Cd^{2+} qui peut se trouver à côté de 0,91 mg de Co n'est que de 2 mg.

En présence d'une quantité plus grande de Zn^{2+} ou de Cd^{2+} , il se produit un précipité floconneux, qui absorbe fortement le composé vert, de sorte que le dosage colorimétrique du cobalt n'est plus possible, même après séparation du précipité par centrifugation.

De nombreux ions interfèrent même lorsqu'il ne s'en trouve que des traces, de sorte que le cobalt ne peut pas être dosé par cette méthode en présence de traces de Fe, Cu, V, Mn, U, etc.

La comparaison entre les résultats obtenus par cette méthode, qui emploie comme réactif le sulfosalicylate et le peroxyde de sodium, et ceux obtenus par la méthode établie antérieurement [6], qui utilise le salicylate et le peroxyde de sodium, les quantités de cobalt étant les mêmes, nous a montré que la présence du radical sulfonique dans la molécule du réactif ne modifie pas essentiellement la capacité d'absorption de la lumière par les solutions. D'ailleurs, les similitudes s'étendent également à l'obéissance à la loi de Lambert-Beer et à la stabilité de la coloration lorsque l'acidité augmente.

DOSAGE POLAROGRAPHIQUE DU COBALT

La réduction du Co^{3+} sur la cathode à goutte de mercure a été appliquée pour la première fois au dosage du cobalt dans les aciers par M. v. Stakelberg et ses collaborateurs [8]. Ils ont utilisé le sel complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ et comme électrolyte indifférent le C_2NH_4 en solution 0,05 N. Dans ces conditions le potentiel de demi-palier du Co est $\pi_{\frac{1}{2}} = -0,41$ V.

R. Ralea et M. Furnică [7] ont montré qu'en oxydant le Co par le peroxyde de sodium, dans une solution de base contenant du salicylate et de l'acétate, son potentiel de réduction est rendu positif jusqu'à zéro V. Ce procédé présente donc l'avantage de permettre la séparation d'autres cations, surtout ceux du Ni et du Zn, dont les potentiels de demi-palier sont trop rapprochés.

Nous avons essayé la réduction polarographique du Co^{3+} , dans la solution verte obtenue avec le même réactif que celui de la méthode colorimétrique (le sulfosalicylate de sodium) et nous avons constaté que le cobalt de ces solutions est réduit à partir de zéro volts, c'est-à-dire pour le même potentiel. Il est donc possible de le séparer des autres ions des métaux lourds, tels que ceux du Fe, du Cu, du Cd, du Ni, du Zn et du Mn, dont les potentiels de réduction sont plus négatifs, et du Hg, qui précipite.

Nous avons donc étudié les conditions de réduction du Co^{3+} à partir du composé qu'il donne avec le sulfosalicylate, exigées par la méthode polarographique.

Le premier essai a été fait en parallèle et dans les mêmes conditions que celles établies pour la réduction du Co^{3+} à partir des composés formés avec le salicylate et avec le sulfosalicylate, c'est-à-dire avec les solutions de base suivantes :

4 ml de sulfosalicylate saturé + 1,5 ml de CH_3COONa 2 Mol + Na_2O_2 + 2 ml de SO_3Na_2 1 Mol + 0,5 ml de gélatine 2% (pour le volume total de 10 ml), et

4 ml de salicylate 1 Mol + 1,5 ml de CH_3COONa 2 Mol + Na_2O_2 + 2 ml de SO_3Na_2 1 Mol + 0,5 ml de gélatine 0,2 % (pour le volume total de 10 ml).

Voici quelques résultats (tableau 7) :

Tableau 7
Hauteur du palier du Co^{3+} dans la solution de base : sulfosalicylate ou salicylate de sodium

Co, mg %	Sensibilité	Hauteur du palier	
		sulfosalicylate	salicylate
4,55	1/10	23,5	—
9,10	1/10	47,0	—
4,55	1/20	—	31,0
6,83	1/20	—	46,5
9,10	1/20	—	62,0
3,38	1/10	15,0	40,0
6,76	1/10	34,0	80,0

On constate que dans deux cas le palier commence à zéro volts, mais avec la solution sulfosalicylique de base, sa hauteur est presque 2,5 fois plus petite qu'avec la solution salicylique. Les causes de ce comportement, que nous n'avons considéré qu'au point de vue analytique, seront étudiées plus tard.

Le palier est bien mesurable et sa hauteur est proportionnelle à la concentration.

Nous avons étudié aussi l'influence de la présence d'autres constituants de la solution de base sur le palier produit par la réduction cathodique du cobalt.

Ainsi la variation de la quantité de Na_2O_2 ajouté entre des limites variant de 10 à 40 granules n'a aucune influence sur la hauteur du palier.

L'élimination de l'oxygène dissous s'effectue d'une manière satisfaisante par une solution 1 Mol de Na_2SO_3 , ajoutée en proportion de 2 ml pour 10 ml de volume total. Pour que cette élimination soit complète, il faut attendre 20 à 30 minutes avant de procéder aux mesures polarographiques.

La présence de l'acétate de sodium n'est pas absolument nécessaire pour obtenir un bon palier (comme dans le cas du salicylate de sodium), mais elle a une influence sur la hauteur du palier comme on le voit dans le tableau 8.

Tableau 8
Influence de la présence du CH_3COONa
(sensibilité 1/10)

Co, mg	Hauteur du palier, mm	
	Solution A	Solution B
4,55	25	31
9,10	50	61

La solution A contient 30 ml de réactif sulfosalicylique pour 100 ml, volume total; sans adjonction d'acétate.

La solution B contient 30 ml de réactif sulfosalicylique et 15 ml de solution 2 Mol de CH_3COONa pour 100 ml de volume total.

On constate que la hauteur du palier est plus grande en présence d'acétate. Ce serait un avantage pour le dosage de petites quantités de Co, mais lorsque les dilutions sont trop grandes et dépassent la concentration de $1/2\ 000\ \text{M}$, les erreurs deviennent inadmissibles.

La gélatine peut manquer dans la solution de base, mais si l'oxygène n'est pas entièrement éliminé, les courbes sont déformées et ont tendance à présenter un maximum.

La concentration de sulfosalicylate dans la solution de base a une influence sur la forme et sur la hauteur du palier. Si la proportion du sulfosalicylate ajouté est de moins de 2 ml de solution saturée pour 10 ml de volume total, le courant limite n'est pas constant et la courbe monte continuellement. A partir de la proportion de 2,5 ml et jusqu'à 5 ml, le courant limite est constant pendant quelques abscisses, mais pour 5 ml la hauteur décroît. La hauteur du palier diminue avec l'augmentation de la concentration du sulfosalicylate. Les causes de ce comportement seront étudiées par la suite.

Avec 3 ou 4 ml de réactif pour 10 ml de volume total, on obtient les meilleures courbes au point de vue analytique.

La comparaison des hauteurs des paliers obtenus pour diverses quantités de sulfosalicylate fournit des erreurs comprises entre les limites admises, tandis que les hauteurs des paliers obtenus avec les mêmes quantités de sulfosalicylate ne donnent presque pas lieu à des erreurs, comme on le voit dans le tableau 9 (sensibilité 1 : 10).

Les erreurs, calculées par rapport au même étalon, qui est la hauteur de 23,5 mm pour 4,55 mg de Co% (sensibilité 1/10) ne dépassent généralement pas la limite admise de 2%.

Nous avons également étudié l'influence que pourrait avoir, tant sur la hauteur du palier que sur le potentiel de réduction, la présence de quelques ions lourds (Fe, Cu, Cd, Ni, Zn et Mn) à côté du cobalt.

Ni. Dans la solution de base indiquée, le Ni est réduit lorsque les potentiels varient de $-0,9$ à $-1,2$ V. Son palier est assez éloigné de celui du Co, pour que la séparation soit complète. La présence du Ni n'a aucune influence sur la hauteur du palier du Co, de sorte qu'on peut doser ainsi n'importe quelle quantité de cobalt à côté du Ni.

Tableau 9

Co, mg %	h, mm	Co, mg % trouvé	Erreur	Solution de base
4,55 9,10	23,5 47,0	4,55 9,10	0 0	4 ml réactif sulfosalicylique + 1,5 ml CH_3COONa 2N, pour 10 ml volume total
4,55	23,0	4,45	- 2,2	3 ml réactif + 1,5 ml CH_3COONa 2N, pour 10 ml volume total
3,80 7,60 11,40	20 40 60	3,87 7,74 11,61	+ 1,81 + 1,81 + 1,81	2,5 ml réactif + 1,5 ml CH_3COONa 2N, pour 10 ml volume total

Fe. La réduction du Fe, qui a lieu à deux paliers au potentiel d'oxydo-réduction de $-0,7$ V est complètement séparée de celle du Co, mais la hauteur du palier du cobalt est diminuée en présence du fer.

Donc, pour pouvoir doser le Co à côté du Fe, la solution étalon doit contenir la même quantité de fer.

Cu. Le potentiel de réduction du Cu ne se superpose pas à celui du cobalt; les paliers sont bien séparés, mais la présence du cuivre a une influence semblable à celle du fer sur la hauteur du palier du cobalt.

Mn. L'oxydation par le peroxyde de sodium produit une coloration en présence du Mn. La réduction polarographique du manganèse oxydé commence aussi à 0,0 V et se superpose à celle du cobalt, de sorte qu'on obtient un seul palier commun. On ne peut donc pas doser, par cette méthode polarographique, le cobalt à côté du Mn. Le Mn seul ne peut pas non plus être dosé car la hauteur de son palier n'est pas proportionnelle à sa concentration.

Cd et Zn. La présence de ces deux ions n'a aucune influence sur la réduction du cobalt. Leurs propres paliers sont nettement séparés et ils ne modifient pas la hauteur de palier du cobalt.

DOSAGE COLORIMÉTRIQUE INDIRECT DU POTASSIUM

Les réactions colorées données par les solutions des sels de cobalt en milieu oxydant et en présence de certains réactifs ont été utilisées pour le dosage indirect du potassium par A. Blanchetière et J. M. Pirlot [2], qui employaient le bicarbonate, et par A. E. Sobel et B. Kramer [8], qui utilisaient la cystéine.

Nous nous sommes proposé d'étudier les possibilités d'appliquer nos méthodes de dosage du cobalt (qui utilisent le Na_2O_2 et le salicylate ou le sulfosalicylate de sodium) pour la détermination colorimétrique indirecte du potassium.

Pour la séparation du cobaltonitrite nous avons utilisé une solution de chlorure de potassium chimiquement pur, contenant 1,00 mg de K par ml. La dissolution a été faite dans l'eau bidistillée, physiquement pure, préparée d'après les indications de K. V. Tschimoutov [9], eau qui a été employée dans toutes les manipulations suivantes.

La précipitation a été effectuée dans des tubes en verre d'Éna pour centrifuges, lavés au mélange chromique, puis avec de l'eau, de l'eau distillée et finalement avec de la vapeur d'eau (pendant 15—20 minutes). A chaque essai on a ajouté, goutte à goutte, 1,5 ml de réactif de Kramer-Tisdall [10], qui venait d'être filtré. La durée de la précipitation était de 12 à 14 heures; les solutions étaient conservées à l'abri de la lumière, dans une atmosphère exempte d'ammoniac, à la température de 0°C.

Après ce laps de temps, les échantillons étaient centrifugés pendant 20 minutes, à 3 000 tours/min, puis le liquide surnageant était aspiré par

succion avec un siphon capillaire à pointe recourbée, relié à une trompe à vide, de sorte qu'il ne restait plus finalement que 0,3 ml de solution dans le tube. Le lavage du précipité était fait par une légère agitation avec de l'alcool éthylique à 48%, suivi d'une centrifugation pendant 5 à 7 minutes, et aspiration dans le vide. Ce lavage a été répété 5 à 6 fois.

Après élimination de l'alcool de lavage, on ajoutait à chaque échantillon, troublé par agitation, 3—4 gouttes d'acide chlorhydrique conc., puis on évaporait jusqu'à siccité sur un bain d'air, à une température pas trop élevée.

Après refroidissement, le résidu sec était dissous dans l'eau et transvasé dans un ballon jaugé de 25 ml, dans lequel on avait ajouté aussi 2,5 ml

de réactif sulfosalicylique, 10 à 20 granules de Na_2O_2 , et du sulfite de sodium dans les conditions déjà indiquées, et ensuite on complétait jusqu'au trait avec de l'eau.

Tableau 10

K, mg	D
0,2	0,120
0,2	0,115
0,3	0,180
0,4	0,235
0,4	0,240
0,5	0,295
0,5	0,290
0,5	0,295
0,6	0,345
0,6	0,340
0,6	0,340
0,6	0,345
0,7	0,385
0,8	0,440
0,8	0,435
0,9	0,485
1,0	0,540

Les mesures photométriques ont été exécutées dans les mêmes conditions que pour le dosage du cobalt.

Les résultats sont donnés dans le tableau 10.

A l'aide de ces résultats on a construit la courbe d'étalonnage de la figure 2.

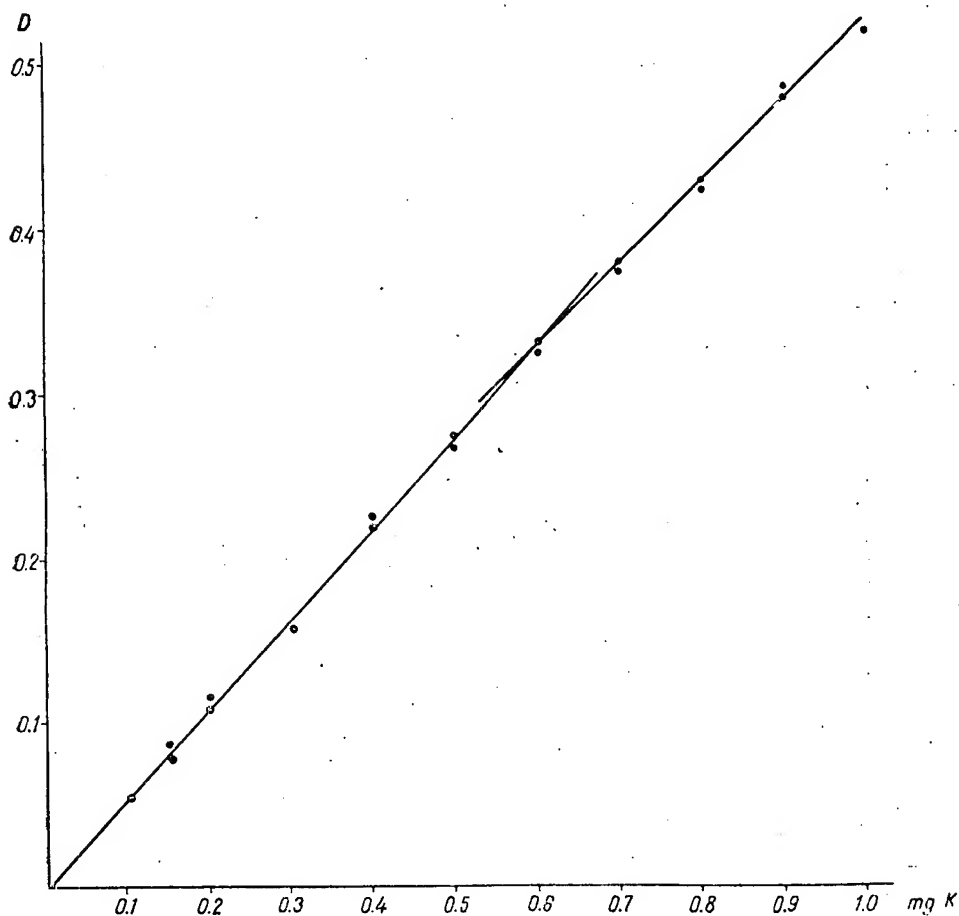


Fig. 2. — Courbe d'étalonnage pour le dosage colorimétrique indirect du potassium, par le réactif sulfosalicylique.

Dans ce cas aussi, il y a un point d'inflexion correspondant à la concentration de 0,45—0,50 mg de K dans l'échantillon.

On peut doser le potassium d'une manière tout à fait pareille, en utilisant comme réactif le salicylate de sodium à 1 Mol (2,5 ml),

au lieu de sulfasalicylate de sodium. Pour le reste, la méthode demeure inchangée.

Dans le tableau 11 sont inscrits les résultats ainsi obtenus.

Les résultats du tableau 11 nous ont permis de tracer la courbe d'étalonnage de la figure 3.

La comparaison des deux courbes d'étalonnage concernant le dosage du potassium nous montre qu'elles ont une allure presque identique.

Comme il était à prévoir, les densités optiques des solutions vertes obtenues avec le réactif sulfosalicylique sont un peu plus grandes que celles fournies par le salicylate.

Les données expérimentales obtenues avec les deux méthodes nous ont permis de calculer le facteur Co/K pour le cobaltonitrite de sodium et

Tableau 11

K, mg	D
0,10	0,055
0,15	0,080
0,15	0,080
0,15	0,085
0,20	0,115
0,20	0,110
0,20	0,110
0,30	0,160
0,30	0,160
0,40	0,225
0,40	0,220
0,50	0,270
0,50	0,275
0,60	0,325
0,60	0,330
0,70	0,380
0,70	0,375
0,80	0,430
0,80	0,425
0,90	0,485
0,90	0,480
0,90	0,475
1,00	0,530
1,00	0,520

potassium obtenu dans les conditions expérimentales décrites. Si l'on admet pour le sel complexe précipité la composition $K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot nH_2O$, il s'ensuit que 1 mg de K correspond théoriquement à 0,754 mg de Co. Nous avons trouvé, dans notre cas, une quantité de cobalt supérieure à celle qui correspond au complexe dipotassique, à savoir: pour 1 mg de K, la valeur moyenne qui résulte des données du tableau 10 est de 0,850 mg de Co, et celle qui résulte des données du tableau 11 est de 0,842 mg de Co. Ces valeurs concordent bien avec la valeur trouvée antérieurement par une autre méthode colorimétrique indirecte, élaborée par Florin Modreanu [11] et basée sur la réaction du cobalt avec le cyanate de potassium, en milieu acétonique à 80 %.

La méthode proposée par nous offre les mêmes avantages que les méthodes déjà connues de S. Yoshimatsu [12], V.D. Mirza [13], E. Remy [14], H. R. D. Jacobs et W. S. Hoffman [15], C. P. Sideris [16] et S. Baar [17].

Ces méthodes, quoique moins sensibles que les méthodes colorimétriques basées sur la réaction colorée du nitrite, permettent la détermination de 0,1 mg de K, ou plus, avec une précision satisfaisante. Dans ce cas, l'interférence des impuretés qui peuvent être introduites accidentellement dans l'échantillon est plus petite.

Quand on emploie pour des réactions colorées, le contenu en cobalt du $(K, Na)_3[Co(NO_2)_6]$, on évite également les erreurs dues à la perte

d'oxydes d'azote, perte qui a souvent lieu dans les déterminations colorimétriques par l'intermédiaire du nitrite.

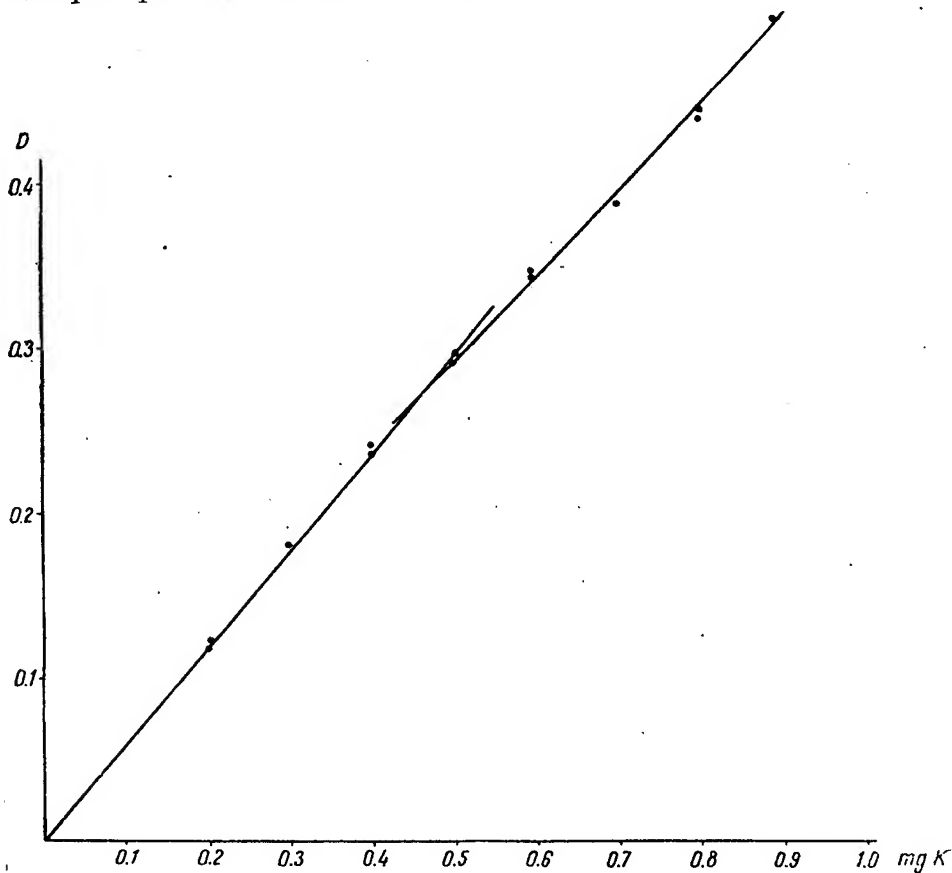


Fig. 3. — Courbe d'étalonnage pour le dosage colorimétrique indirect du potassium par le salicylate de sodium.

DOSAGE POLAROGRAPHIQUE INDIRECT DU POTASSIUM

Les méthodes polarographiques que nous avons établies pour le dosage du cobalt peuvent être employées au dosage indirect du potassium.

On peut utiliser comme réactif tant le salicylate de sodium 1 Mol que le sulfosalicylate de sodium saturé, après oxydation par le peroxyde de sodium.

La manière de s'y prendre est la suivante. L'échantillon, qui doit contenir au moins 0,4 mg de K, est précipité, puis le précipité est lavé, dissous et évaporé jusqu'à siccité, exactement dans les mêmes conditions.

que pour la méthode colorimétrique. Ensuite, on ajoute dans l'éprouvette de la centrifuge la solution de base.

Dans le cas du salicylate de sodium, on dissout le résidu dans 4 ml de salicylate à 1 Mol, on oxyde par quelques granules de Na_2O_2 , on ajoute 2,5 ml d'acétate de sodium à 2 Mol, puis 2 ml de sulfite de sodium 1 Mol et 0,5 ml de solution de gélatine à 0,2 %, et on complète avec de l'eau jusqu'au volume total de 10 ml.

Après un délai de 20 minutes, on peut tracer le polarogramme.

Dans le cas de l'utilisation du sulfosalicylate de sodium, on peut polarographier la solution déjà colorimétrée, ou procéder d'une manière analogue à celle employée pour le salicylate. On dissout le résidu dans 4 ml de sulfosalicylate de sodium, préparé comme il a déjà été dit. On oxyde par quelques granules le peroxyde de sodium, on ajoute 2 ml de Na_2SO_3 à 1 Mol et on complète à 10 ml, avec de l'eau.

Après 20 à 30 minutes, on peut polarographier.

La solution de base peut être complétée aussi avec 1,5 ml de CH_3COONa 2 Mol et 0,5 ml de gélatine 0,2 %.

La hauteur du palier a été comparée à celle d'un étalon contenant un sel de cobalt pur (0,455 mg Co/ml), obtenu dans les mêmes conditions que la solution de base.

Voici quelques résultats (tableau 12).

Tableau 12

K, mg %	Hauteur du palier, mm	Sensibilité	Co trouvé, mg %	Co/K	Solution de base
étalon 3,2	18 28	1/10 1/10	1,784 2,772	— 0,886	Solution colorimétrée : 5 ml réactif sulfosalicylique + 0,5 g Na_2SO_3 ; volume total 25 ml
étalon 6,0	68 38	1/10 1/10	9,10 5,085	— 0,847	4 ml réactif sulfosalicylique + 2 ml Na_2SO_3 1 N; volume total 10 ml
étalon 7,0	70	1/10	7,92	—	
10,0	74	1/10	8,40	0,840	
10,0	74,5	1/10	8,43	0,843	
7,5	56	1/10	6,34	0,844	
étalon 8,0	23 34	1/10 1/10	4,55 6,73	— 0,841	4 ml réactif sulfosalicylique + 1,5 ml CH_3COONa 2 Mol + 2 ml Na_2SO_3 1 N + 0,5 ml gélatine 0,2 %; volume total 10 ml
étalon 6,0	30 33	1/20 1/20	4,55 5,00	— 0,838	4 ml salicylate 1 Mol + 2,5 ml CH_3COONa 2 Mol + 2 ml Na_2SO_3 1 Mol + 0,5 ml gélatine 0,2 %; volume total 10 ml

BIBLIOGRAPHIE

1. EVANS, Analyst, **50**, 389 (1925).
2. A. BLANCHETIÈRE, J. M. PIRLOT, C.R. Soc. biol., **101**, 858 (1929); C. **1**, 2597 (1930).
3. Д. П. ЩЕРБОВ, Заводская лаборатория, **15**, 1399 (1949).
4. A. DE SOUSA, Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta, **40**, 352 (1953).
5. G. TELEP, D. F. BOLTZ, Analyt. Chem., **24**, 945 (1952); C. **11** 259 (1954).
6. R. RATEA, M. FURNICĂ, Metodă pentru microcolorimetrarea Co^{III}. Revista Universității «Al. I. Cuza», Jassy, **2**, 161 (1955).
7. — Asupra dozării polarografice a Co^{III}. Analele științifice ale Universității «Al. I. Cuza», Jassy, **1**, 1—2 (1955).
8. A. E. SOBEL, B. KRAMER, J. biol. Chem., **100**, 561 (1931).
9. К. В. ЦИМУТОВ, Техника физико-химического исследования, Moscou, 1954.
10. B. KRAMER, F. F. TISDALE, J. biol. Chem., **46**, 339 (1921).
11. F. MODREANU, Studii și Cercetări științifice, Acad. R.P.R., Filiale de Jassy, **3—4**, 273 (1955).
12. S. YOSHIMATSU, Tôhoku J. Exp. Med., **8**, 174 (1926); Z. anal. Chem., **74**, 159 (1928).
13. V. D. MİRZA, L. CHIOSA, C.R. Soc. biol., **117**, 524 (1924).
14. E. REMY, Arch. Pharm., **269**, 678 (1931); C. **1**, 1930 (1932).
15. H. R. D. JACOBS, W. S. HOFFMAN, J. biol. Chem., **93**, 685 (1931).
16. C. P. SIDERIS, Ind. eng. chem. Anal., 9^e éd., 145 (1937).
17. S. BAAR, Analyst, **78**, 353 (1953).

*Institut de recherches chimiques «P. Poni» de l'Académie
de la République Populaire Roumaine, Jassy*

THERMODYNAMISCHE EIGENSCHAFTEN BINÄRER SALZGEMISCHE IM GESCHMOLZENEN ZUSTAND

II. DAS SYSTEM AgBr + AgCl

VON

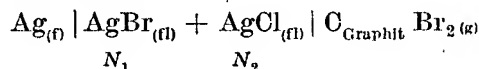
I. G. MURGULESCU

MITGLIED DER AKADEMIE DER RUMÄNISCHEN VOLKSREPUBLIK

und D. I. MARCHIDAN

In einer vorhergehenden Arbeit wurden die thermodynamischen Eigenschaften des binären KCl + AgCl-Salzgemisches untersucht [1]. In der vorliegenden Arbeit wird über die Versuchsergebnisse des AgBr + AgCl-Systems im geschmolzenen Zustand kurz berichtet. Es wurden hauptsächlich Aktivitätsbestimmungen für die Komponenten des Gemisches ausgeführt. Für eine nähere Charakterisierung des Systems, wurden anschließend auch andere thermodynamische Größen (Änderung des normalen thermodynamischen Potentials, Entropie usw.) bewertet.

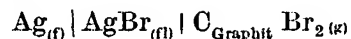
Die Aktivität der Komponenten AgBr und AgCl wurden aus den EMK-Messungen der Kette:



entnommen, wo N_1 und N_2 die Molenbrüche der beiden Komponenten darstellen. Die EMK der Kette ist durch die Gleichung von Nernst:

$$E = E_0 - \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln a_1 \quad (1)$$

wiedergegeben, wo a_1 die Aktivität des AgBr im Gemische und E_0 die EMK der Bildungskette:



darstellen.

Die Aktivität a_2 des anderen Komponenten (AgCl), wurde nach der bekannten Beziehung von Gibbs-Duhem :

$$\log \frac{a_2}{N_2} = - \int_0^{N_1} \frac{N_1}{N_2} d \log \frac{a_1}{N_1}, \quad (2)$$

berechnet.

Der Wert des Integrals wird auf graphischem Wege bestimmt.

EXPERIMENTELLER TEIL

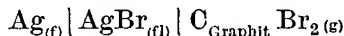
Die Arbeitsmethode weicht nicht wesentlich von der in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen ab [1]. Die Bromelektrode wurde nach derselben Vorschrift, wie die in der erwähnten Arbeit angewendete Chlorelektrode behandelt. Für die Sättigung der Graphitelektrode mit Brom wurde geschmolzenes Silberbromid 24 Stunden lang mit Hilfe eines elektrischen Stroms von 1 Ampère elektrolysiert, wobei der Graphitstab mit dem positiven Pol verbunden war. Das während der Messungen verwendete gasförmige Brom wurde durch Elektrolyse von geschmolzenem PbBr_2 erhalten. Die verwendete Apparatur und die Arbeitseinzelheiten sind in der obgenannten Arbeit beschrieben worden, auf die verwiesen wird.

ERGEBNISSE

Um unsere Methode mit der anderer Forscher vergleichen zu können, wurden vor der Untersuchung der AgBr + AgCl-Gemische, EMK-Messungen der AgBr-Bildungskette vorgenommen. Auf diese Weise wird gleichzeitig die EMK E_0 , die für das Studium der Gemischketten laut Gleichung (1) angewendet werden soll, festgestellt.

Die Bildungskette

In Tabelle 1 sind die EMK-Meßergebnisse der Bildungskette



wiedergegeben. Sie stimmen mit den von Salstrom [2] erhaltenen Ergebnissen bis auf 2–3 mV überein. Die Temperaturabhängigkeit der EMK kann durch Gleichung :

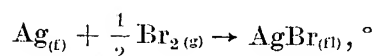
$$E_0 = 0,7845 - 2,88 \cdot 10^{-4} (T - 773^\circ) \quad (3)$$

wiedergegeben werden.

Um die in vorstehender Tabelle wiedergegebenen Ergebnisse mit den aus der Änderung des normalen thermodynamischen Potentials ΔF° abgeleiteten vergleichen zu können, wurde die Beziehung :

$$\Delta F^\circ = - T \int \frac{\Delta H}{T^2} dT + IT, \quad (4)$$

(wo ΔH die Enthalpieänderung und I die Integrationskonstante darstellen) für die Reaktion :



welche der EMK-Erzeugung in der untersuchten Kette zugrunde liegt, entwickelt.

Tabelle 1

Eigene Messungen		Messungen von Salstrom	
$T^\circ\text{K}$	EMK Volt	$T^\circ\text{K}$	EMK Volt
784	0,7814	797,4	0,7795
793	0,7787	804,7	0,7769
808	0,7741	811,3	0,7751
818	0,7714	829,2	0,7702
833	0,7667	838,0	0,7680
843	0,7646		
856	0,7608		
874	0,7550		

Zu diesem Zwecke wurden die in Tabelle 2 und 3 wiedergegebenen thermodynamischen Größen verwendet.

Tabelle 2

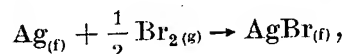
Thermochemische Größen: Molarwärme und Entropie

Substanz	Gleichung	Fehler %	Temperaturbereich	Standard- entropie $S_{298,1^\circ}$
$\text{Ag}_{(l)}$	$C_P = 5,60 + 0,0015 T$ [3]	1	273—1234°K	10,20
$\text{Br}_{2(g)}$	$C_P = 8,423 + 0,000974 T$ [4] $- 0,0000003555 T^2$	0,71	300—1500°K	58,63
$\text{Br}_{2(fl)}$	$C_P = 8,5$ [4]		298°K	
$\text{AgBr}_{(f)}$	$C_P = 8,58 + 0,0141 T$ [5]	8	273—703°K	25,60
$\text{AgBr}_{(fl)}$	$C_P = 14,9$ [5]	5	703—836°K	

Tabelle 3
Umsetzungswärmen

Umsetzung	ΔH
$\text{Ag}_{(f)} + \frac{1}{2} \text{Br}_{2(f)} \rightleftharpoons \text{AgBr}_{(f)}$	$\begin{cases} \Delta H_{298,1} [6] = -23810 \text{ cal} \\ \Delta H_{294,1} [7] = -23700 \text{ cal} \end{cases}$
Mittel	$\Delta H_{298} = -23755 \text{ cal}$
$\text{Br}_{2(f)} \rightleftharpoons \text{Br}_{2(g)}$	$\begin{cases} \Delta H_{331,8} [5] = 7690 \text{ cal} \\ \Delta H_{331,8} [7] = 7400 \text{ cal} \end{cases}$
Mittel	$\Delta H_{331,8} = 7545 \text{ cal}$
$\text{AgBr}_{(f)} \rightleftharpoons \text{AgBr}_{(fl)}$	$\Delta H_{703} [8] = 2180 \text{ cal}$

Als Bildungswärme für das Silberbromid und für die Verdampfungswärme des Broms wurden Mittelwerte der zur Verfügung stehenden Ergebnisse angenommen. Mit Hilfe der in den oben angeführten Tabellen angegebenen Größen, erhält man für die Reaktion



folgende Beziehung der Enthalpieänderung:

$$\Delta H = -27700 - 1,232 T + 0,006057 T^2 + 0,0000000592 T^3. \quad (5)$$

Daraus folgt:

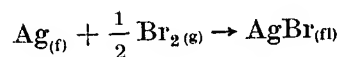
$$\Delta H_{298,1} = -27530 \text{ cal}.$$

Die entsprechende Änderung des thermodynamischen Potentials ΔF° wird demnach:

$$\Delta F^\circ = -27700 + 1,232 T \log T - 0,006057 T^2 - 0,0000000296 T^3 + 9,251 T. \quad (6)$$

Die Integrationskonstante wurde aus den Normalwerten der Entropie berechnet und gleich 9,251 gefunden.

Die Beziehungen (5) und (6) sind bis 703°K, dem Schmelzpunkt des Silberbromids gültig. Für höhere Temperaturen, bei welchen die Reaktion



abläuft, erhält man folgende Beziehung für ΔF° :

$$\Delta F^\circ = -26480 - 5,088 T \log T + 0,000933 T^2 - 0,0000000296 T^3 + 44,0 T, \quad (7)$$

die in den folgenden Berechnungen Anwendung gefunden hat.

Tabelle 4 gestattet einen Vergleich zwischen den Ergebnissen der EMK-Messungen und den aus thermochemischen Werten mittels der Beziehung (7) abgeleiteten Ergebnissen.

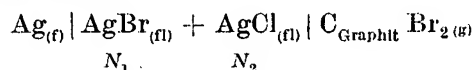
Tabelle 4
Temperatur gleich 773,1° K

	Aus EMK-Messungen	Aus thermochemischen Größen
E°	0,7845 Volt	0,7826 Volt
ΔF°	-18 092 cal/M	-18 050 cal/M
ΔH	-23 224 cal/M	-23 113 cal/M
ΔS	-6,64 cal/Mol.Grad	-6,55 cal/Mol.Grad

Die Übereinstimmung der auf beiden Wegen erhaltenen Werte ist zufriedenstellend, was auf die Umkehrbarkeit der, nach der vorgeschlagenen Methode zubereiteten Bromelektrode hinweist.

Das System AgBr + AgCl

Die EMK der Kette:



wo der Molenbruch des Silberbromids N_1 von 0,20 bis 0,80 anwächst, wird in Abhängigkeit von der Temperatur durch die Gleichungen (8)

$$N_1 = 0,80 \quad E = 0,7902 - 2,56 \cdot 10^{-4} (T - 773)$$

$$N_1 = 0,60 \quad E = 0,8008 - 2,35 \cdot 10^{-4} (T - 773)$$

$$N_1 = 0,40 \quad E = 0,8200 - 2,26 \cdot 10^{-4} (T - 773)$$

$$N_1 = 0,20 \quad E = 0,8350 - 2,12 \cdot 10^{-4} (T - 773)$$

wiedergegeben. Für $N_1 = 1$ erhält man die Bildungskette, deren EMK nach der Beziehung (3) zu berechnen ist.

In Tabelle 5 sind die nach Gleichung (1) und (2) berechneten Aktivitäten der Gemischkomponenten für die Temperaturen 773,1°K und 873,1°K in Abhängigkeit vom Molenbruch dargestellt. Zugleich sind auch die zugehörigen Aktivitätskoeffizienten angeführt.

Tabelle 5

N_1	773,1°K				873,1°K			
	a_1	γ_1	a_2	γ_2	a_1	γ_1	a_2	γ_2
1,00	1,000	1,000			1,000	1,000		
0,80	0,918	1,147	0,415	2,075	0,8884	1,110	0,4114	2,057
0,60	0,7828	1,304	0,6124	1,531	0,7504	1,250	0,6156	1,539
0,40	0,5867	1,467	0,8094	1,349	0,5744	1,436	0,7980	1,330
0,20	0,4684	2,342	0,8856	1,107	0,4619	2,309	0,8880	1,110

Da beim Abkühlen der AgBr+AgCl-Schmelzen sich Mischkristalle abscheiden [9], kann in diesem Falle die Aktivität nicht aus den Schmelzdiagrammen des Gemisches direkt abgeleitet werden, da diese Methode nur im Falle des Abscheidens reiner Komponenten unmittelbar angewendet werden kann.

Graphisch sind die in Tabelle 5 wiedergegebenen Ergebnisse in Abbildung 1 und 2 dargestellt. Aus Abbildung 1 geht hervor, daß die Aktivität der Mischung von den gültigen Werten für Ideallösungen abweicht, welche durch die Diagonalen des Quadrates gekennzeichnet sind.

Die Aktivitätskoeffizienten weisen, wie aus Abbildung 2 hervorgeht, bedeutende positive Abweichungen von der Einheit auf.

Zur Ergänzung der Charakterisierung des AgBr+AgCl-Gemisches sind schließlich in Tabelle 6 die Werte einiger thermodynamischen Überschußfunktionen für die Temperaturen von 773,1° und 873,1°K dargestellt.

Die thermodynamischen Überschußgrößen H^E , S^E , F^E wurden nach den üblichen Verfahren berechnet, indem auch die für ideale Lösungen gültigen Funktionen H^i , S^i , F^i herangezogen wurden. Um über Tabelle 6 eine bessere Übersicht zu ermöglichen, wurden auch die EMK-Werte und die Temperaturkoeffizienten, aus denen sich die übrigen Größen direkt ableiten lassen, wiedergegeben.

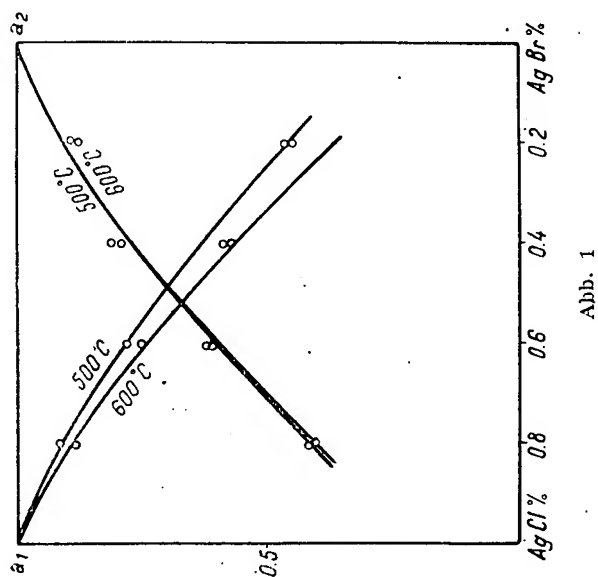
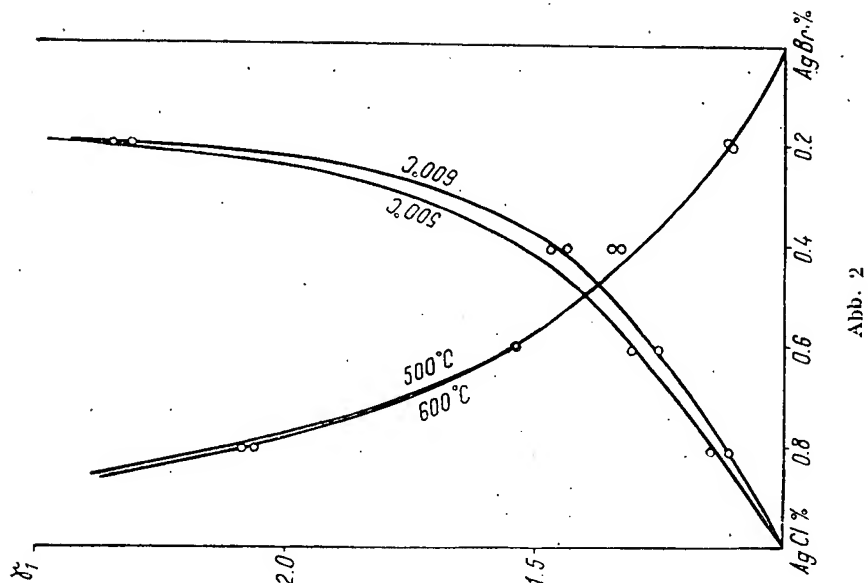
Tabelle 6

Die thermodynamischen Eigenschaften des AgBr und des Systems AgBr + AgCl

N_1	1,00	0,80	0,60	0,40	0,20
$dE/dT \cdot 10^{-4} \text{ Volt/}^\circ\text{C}$	-2,88	-2,56	-2,35	-2,26	-2,12
$\Delta S_1 \text{ cal/Mol. Gr.}$	-6,64	-5,90	-5,42	-5,21	-4,89
$\bar{S}_1 \text{ cal/Mol. Gr.}$	0	0,74	1,22	1,43	1,75
$\bar{S}_1^i \text{ cal/Mol. Gr.}$	0	0,44	1,015	1,82	3,19
$S^E \text{ cal/Mol. Gr.}$	0	+0,30	+0,205	-0,39	-1,44
$E_{773,1^\circ\text{K}} \text{ Volt}$	0,7845	0,7902	0,8008	0,8200	0,8350
$\Delta F_1 \text{ cal/Mol}$	-18 092	-18 223	-18 467	-18 910	-19 256
$\bar{F}_1 \text{ cal/Mol}$	0	-131	-375	-818	-1 164
$\bar{F}_1^i \text{ cal/Mol}$	0	-342	-785	-1 407	-2 466
$F^E \text{ cal/Mol}$	0	211	410	589	1 302
$E_{873,1^\circ\text{K}} \text{ Volt}$	0,7557	0,7646	0,7773	0,7974	0,8138
$\Delta F_1 \text{ cal/Mol}$	-17 427	-17 632	-17 925	-18 389	-18 767
$\bar{F}_1 \text{ cal/Mol}$	0	-205	-498	-962	-1 340
$\bar{F}_1^i \text{ cal/Mol}$	0	-386	-886	-1 590	-2 784
$F^E \text{ cal/Mol}$	0	181	388	628	1 444
$\Delta H \text{ cal/Mol}$	-23 224	-22 784	-22 656	-22 937	-23 036
$H^E \text{ cal/Mol}$	0	440	568	247	188

7

53



Im allgemeinen besitzen die thermodynamischen Überschußgrößen kleine Werte, was einen Beweis darstellt, daß die Schmelzen der beiden Silberhalogenide sich wie reguläre Lösungen verhalten.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

1. Es wurde die EMK der Silberbromidbildungskette gemessen und die Umkehrbarkeit der Bromelektrode bewiesen.
2. Es wurde die EMK der Gemischbildungskette in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung für das AgBr+AgCl-Gemisch bestimmt.
3. Es wurden die thermodynamischen Eigenschaften des Silberbromids in Gemischen mit Silberchlorid, aus den thermochemischen Standardfunktionen und den experimentellen Ergebnissen abgeleitet.
4. Im Vergleich zum idealen Verhalten, zeigt das untersuchte System positive Abweichungen.

LITERATUR

1. I. G. MURGULESCU, S. STERNBERG, *Revue de Chimie, Acad. R.P.R.*, **2**, 2, 251 (1957).
2. E. SALSTRÖM, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 4252 (1932).
3. H. WÜST, M. MEUTHEN, U. DURER, *Fortschr. Arb. Ver. deutsch. Ing.*, 204 (1918).
4. M. H. KARAPETIANZ, *Termodinamica chimică*, Bukarest, 1956, 496 (Übersetzung aus dem Russischen).
5. K. K. KELLEY, *U. S. Dep. Com. Bur. Mines Bull.*, 371 (1934) nach C **2**, 3559 (1934).
6. S. WEBB, *J. Phys. Chem.*, **27**, 448 (1923).
7. H. STAUBE, *Phys. Chem. Taschenbuch*, Leipzig, 1949, 1142.
8. В. БРИЦКЕ, А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ, *Термические константы неорганических веществ*, Moskau, 1949, 901.
9. K. MÖNKEMEYER, *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie u. Pal.*, 22. Beilage, **1**.

*Chemisch-physikalische Abteilung
des Chemischen Forschungszentrums
der Akademie der RVR*

Mitgeteilt den 18. Januar 1957

THERMODYNAMISCHE EIGENSCHAFTEN BINÄRER SALZGEMISCHE IM GESCHMOLZENEN ZUSTAND

III. DIE AKTIVITÄTSBESTIMMUNG AUS DEN SCHMELZDIAGRAMMEN
FÜR $\text{AgCl} + \text{KCl}$ - UND $\text{AgCl} + \text{PbCl}_2$ - GEMISCHE

VON

I. G. MURGULESCU

MITGLIED DER AKADEMIE DER RUMÄNISCHEN VOLKSREPUBLIK

und S. STERNBERG

In einer früheren Mitteilung [1] wurde gezeigt, daß die aus EMK-Messungen bei geeigneten Bildungsketten abgeleiteten thermodynamischen Aktivitäten der Komponenten des geschmolzenen $\text{AgCl} + \text{KCl}$ -Gemisches, in befriedigender Übereinstimmung mit den sich aus dem von Zemczuznii [2] entworfenen Schmelzdiagramm des Systems ergebenden Aktivitäten stehen. Die Aufstellung von Schmelzdiagrammen erweist sich hiermit als ein geeignetes Verfahren zur Anwendung der kryoskopischen Methode für die Aktivitätsbestimmung binärer Schmelzen, die beim Kristallisieren keine festen Lösungen oder Verbindungen bilden.

Um die Vorteile und Genauigkeit dieses Verfahrens, welches noch keine allgemeine Anwendung für die Bestimmung der thermodynamischen Aktivität in geschmolzenen Salzgemischen findet, hervorzuheben, wurde die vergleichende Untersuchung der auf EMK-Messungen beruhenden und der kryoskopischen Methode fortgesetzt, wobei, neben den bekannten Schmelzdiagrammen auch eigene, zu diesem Zwecke aufgestellte Diagramme verwendet wurden.

So wurde in der vorliegenden Arbeit das Schmelzdiagramm des Systems $\text{AgCl} + \text{KCl}$ neu aufgestellt, wofür wir außer der oben erwähnten Arbeit von Zemczuznii auch über einige stark gegen diese abweichenden Angaben von Palkin [3] verfügen. Von diesen Angaben waren uns eigentlich nur die Gefrierpunkte der beiden reinen Halogenide (AgCl , KCl) und des eutektischen Gemisches zugänglich.

Um die vergleichende Untersuchung zu erweitern, wurde das $\text{AgCl} + \text{PbCl}_2$ -Gemisch ausgewählt, bei dem die von Salstrom [4] aus EMK-Messungen bestimmten Aktivitätskoeffizienten des AgCl , in der Nähe der Einheit liegen.

Auch in diesem Falle erwies sich die Wiederholung des Schmelzdiagrammes notwendig, da beträchtliche Unterschiede zwischen den vorliegenden Angaben bestehen.

Zur Berechnung der Aktivität aus den erhaltenen Schmelzdiagrammen wurde die Gleichung:

$$\ln a_s = \frac{\Delta H_\theta}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\theta} \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \left(\ln \frac{\theta}{T} - \frac{\theta - T}{T} \right) \quad (1)$$

angewendet, welche sich leicht aus den bekannten Gleichungen:

$$\frac{\partial \ln a_s}{\partial T} = - \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\Delta H = \Delta H_\theta + \int_0^T \Delta C_p dT = \Delta H_\theta - \Delta C_p (\theta - T)$$

ableiten läßt, wo a_s die Aktivität des sich beim Abkühlen abscheidenden Komponenten und ΔH die entsprechende molare Änderung der Entalpie bedeuten; ΔH_θ und θ sind die Schmelzwärme und die Erstarrungstemperatur des Komponenten im reinen Zustand, während T die Erstarrungstemperatur der Mischung und ΔC_p die konstant angenommene Differenz zwischen der Molwärme des reinen Komponenten in flüssigem und festem Zustand, darstellen.

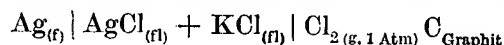
Die aus EMK-Messungen erhaltenen thermodynamischen Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten sind unmittelbar den oben erwähnten Arbeiten entnommen worden, indem sie nach der Gleichung von Nernst:

$$E = E_0 - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a_1$$

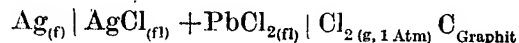
und der Gleichung von Gibbs-Duhem:

$$\log \frac{a_2}{N_2} = - \int_0^{N_1} \frac{N_1}{N_2} d \log \frac{a_1}{N_1}$$

berechnet worden sind. Die EMK wurden bei den Bildungsketten:



und



gemessen.

Die Temperaturabhängigkeit der EMK des AgCl + KCl-Gemisches wird durch folgende, aus unserer früheren Mitteilung [1] entnommenen Gleichungen ausgedrückt:

$$\begin{aligned}
 N_1 = 1,0 & \quad E_0 = 0,8910 - 0,278 \cdot 10^{-3} (T - 773) \\
 N_1 = 0,9 & \quad E_1 = 0,8985 - 0,268 \cdot 10^{-3} (T - 773) \\
 N_1 = 0,8 & \quad E_1 = 0,9070 - 0,262 \cdot 10^{-3} (T - 773) \\
 N_1 = 0,7 & \quad E_1 = 0,9220 - 0,249 \cdot 10^{-3} (T - 773) \\
 N_1 = 0,6 & \quad E_1 = 0,9377 - 0,237 \cdot 10^{-3} (T - 773) \\
 N_1 = 0,5 & \quad E_1 = 0,9550 - 0,225 \cdot 10^{-3} (T - 773) \\
 N_1 = 0,4 & \quad E_1 = 0,9754 - 0,200 \cdot 10^{-3} (T - 773) \\
 N_1 = 0,35 & \quad E_1 = 0,9880 - 0,191 \cdot 10^{-3} (T - 773)
 \end{aligned} \tag{2}$$

Für das AgCl + PbCl₂-Gemisch, ist die Temperaturabhängigkeit der EMK durch die Gleichungen (3) wiedergegeben die aus den experimentellen Angaben von Salstrom [4] abgeleitet worden sind.

$$\begin{aligned}
 N_1 = 1,0 & \quad E_0 = 0,9001 - 0,292 \cdot 10^{-3} (T - 773) \\
 N_1 = 0,8 & \quad E_1 = 0,9148 - 0,270 \cdot 10^{-3} (T - 773) \\
 N_1 = 0,6 & \quad E_1 = 0,9352 - 0,245 \cdot 10^{-3} (T - 773) \\
 N_1 = 0,45 & \quad E_1 = 0,9549 - 0,220 \cdot 10^{-3} (T - 773) \\
 N_1 = 0,3 & \quad E_1 = 0,9817 - 0,186 \cdot 10^{-3} (T - 773) \\
 N_1 = 0,2 & \quad E_1 = 1,0086 - 0,156 \cdot 10^{-3} (T - 773) \\
 N_1 = 0,1 & \quad E_1 = 1,0518 - 0,094 \cdot 10^{-3} (T - 773)
 \end{aligned} \tag{3}$$

Die zur Auswertung von Gleichung (1) notwendigen thermodynamischen Größen sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

Verbindung	Gleichung der Molekularen Wärmekapazität cal/Mol. Grad	Schmelzwärme cal/Mol
AgCl _(f)	$C_P^{[8]} = 9,6 + 9,29 \cdot 10^{-3} T$	-3,160 ^[5]
AgCl _(fl)	$C_P^{[8]} = 14,05$	
KCl _(f)	$C_P^{[7]} = 12,64 + 1,35 \cdot 10^{-3} T - 0,67 T^2$	-6,250 ^[7]
KCl _(fl)	$C_P^{[7]} = 16,50$	
PbCl _{2(f)}	$C_P^{[8]} = 15,88 + 8,35 \cdot 10^{-3} T$	-5,650 ^[8]
PbCl _{2(fl)}	$C_P^{[8]} = 27,2$	

Bei der Auswahl der aufgenommenen thermochemischen Angaben, haben wir die Hinweise von Britzke und Kapustinski [5] und Kelley [6] berücksichtigt. Die Schmelzpunkte θ der reinen Stoffe, wurden den in

vorliegender Arbeit durchgeführten Bestimmungen, entnommen. Bei der Bearbeitung der Schmelzdiagramme anderer Forscher wurden die von ihnen angegebenen Schmelztemperaturen der reinen Verbindungen verwendet. Ebenso wurde in allen Fällen der Wert von 0 bei der Auswertung der Differenz ΔC_p berücksichtigt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte der untersuchten Gemische wurden durch thermische Analyse bestimmt.

Es sind chemisch reine Verbindungen verwendet worden. Bleichlorid und Silberchlorid wurden zuerst geschmolzen und 3–4 Stunden mit gasförmigem, trockenem HCl durchströmt um das Bleioxichlorid und metallische Silber der ursprünglichen Chloride zu chlorurieren.

Für die $\text{AgCl} + \text{PbCl}_2$ -Gemische wurden die Bestimmungen in Gegenwart von Stickstoff durchgeführt, um die Bildung von Bleioxichlorid zu verhüten.

Es wurde mit Proben von 25–30 g gearbeitet. Die Bestimmungen wurden in einem Porzellantiegel ausgeführt, der in einem Ni-Cr-Widerstandsofen eingesetzt war.

Zur Temperaturmessung wurde ein doppeltes Pt-PtRh Thermoelement verwendet, das nach den Schmelzpunkten von Sb, CdBr_2 , NaI, geeicht wurde. Die kalten Lötstellen wurden bei 0°C gehalten, während die warmen direkt in die Schmelze eingeführt waren.

Es wurden Abkühlungskurven, mit deutlichen Knickpunkten und einer vorzüglichen Reproduzierbarkeit des eutektischen Punktes erhalten. Die Schmelzpunkte von KCl, AgCl, und PbCl_2 liegen den kürzlich in der Literatur mitgeteilten Angaben nahe.

ERGEBNISSE

Das System $\text{AgCl} + \text{KCl}$

In Tabelle 2 und Diagramm 1 (Abb. 1) sind die Schmelzpunkte des $\text{AgCl} + \text{KCl}$ -Gemisches wiedergegeben, sowohl nach eigenen als auch nach den Bestimmungen von Zemczuznii.

Für dasselbe System hat Palkin folgende Erstarrungstemperaturen gefunden: 452°C für AgCl, 774°C für KCl und 318°C für ihre eutektische Mischung. Wie aus der vorhergehenden Tabelle ersichtlich ist, fügen sich die drei von Palkin bestimmten Temperaturen gut in unsere Werte ein, insbesondere betreffs des Werts der Gefrierpunktniederung, auf die es vor allem bei der kryoskopischen Methode ankommt. Ein großer Unterschied ergibt sich zwischen den Erstarrungstemperaturen der KCl nach unseren und Zemczuznii Bestimmungen. Da sich aber für die anderen Erstarrungstemperaturen des Gemisches nicht allzu große Abweichungen

zwischen unseren verwendeten Angaben und denen von Zemczuznii ergeben, so handelt es sich vermutlich um einen von der Eichung der Thermoelemente herrührenden Fehler des letzteren. Die von uns erhaltenen Ergebnisse stimmen mit den Angaben der neuesten physikalisch-chemischen Tabellen überein, in denen der Schmelzpunkt von KCl zu 768°C angegeben ist, während er nach älteren Angaben 790°C beträgt.

Tabelle 2

Erstarrungstemperaturen des AgCl + KCl-Gemisches

Eigene Ergebnisse			Nach Zemczuznii		
N_1	Beginn der Erstarrung °C	Kristallisation des eutektischen Gemisches °C	N_1	Beginn der Erstarrung °C	Kristallisation des eutektischen Gemisches °C
1,0	451		1,0000	451	
0,9	411		0,9332	426	306
0,8	367	315	0,9000	410	
0,7	315	315	0,8867	405	306
0,6	409	315	0,8406	384	306
0,5	496	315	0,8000	365*	
0,4	574	315	0,7825	353	306
0,3	631	315	0,7000	306*	
0,2	686	315	0,6770	319	306
			0,6000	410*	
			0,5500	457	306
			0,5000	498	
0,1	728		0,4751	512	306
0,0	764		0,4000	562	306
			0,3000	624*	
			0,2739	628	306
			0,2000	680*	
			0,1670	700	306
			0,1103	730	306
			0,1000	735*	
			0,0000	890	

* Durch graphische Interpolation erhaltene Temperaturen.

Ersetzt man in der Gleichung (1) die in den Tabellen 1 und 2 ausgeführten Werte, so erhält man für AgCl:

$$\log a_1 = -1049,6 T^{-1} - 1,142 \log T + 4,7158 \quad (4)$$

während für KCl entweder:

$$\log a_2 = -789 T^{-1} + 1,248 \log T - 3,03411 \quad (5)$$

oder

$$\log a_2 = -796 T^{-1} + 1,269 \log T - 3,06085 \quad (6)$$

60

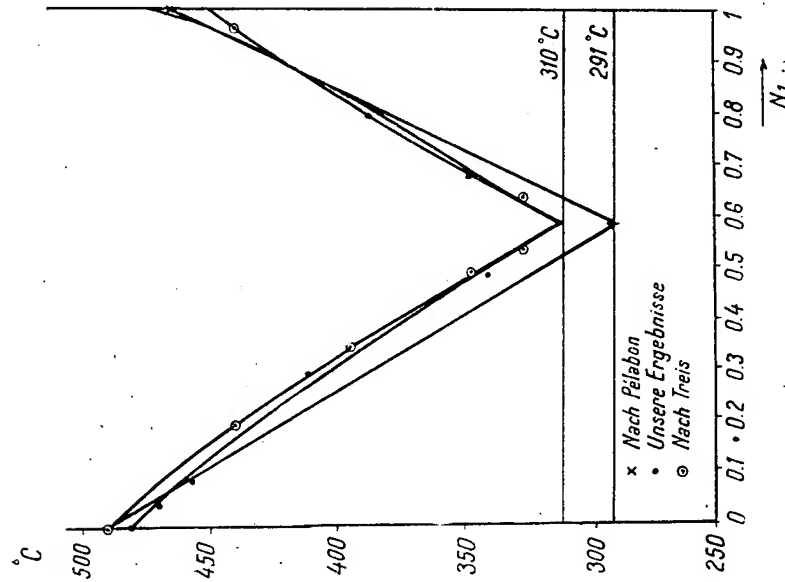


Abb. 2

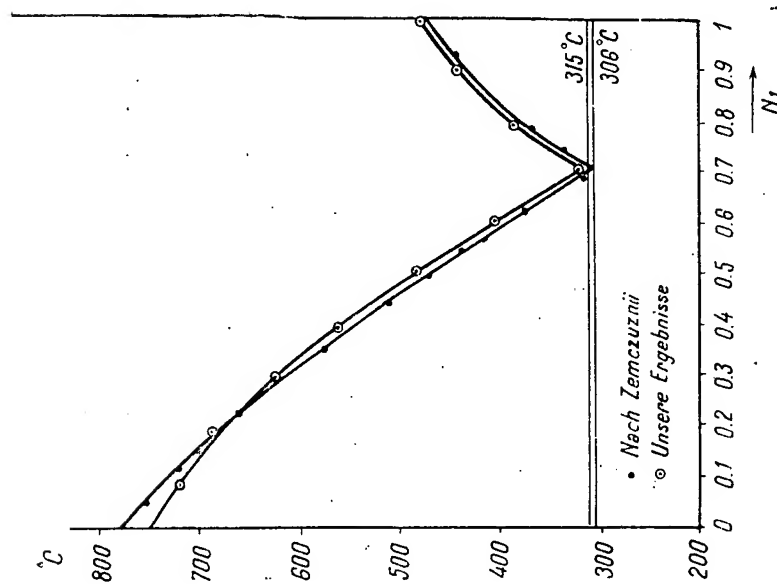


Abb. 1

je nachdem ob die von uns gefundene Schmelztemperatur oder die von Zemczuznii in Betracht gezogen wird.

In den Tabellen 3 und 4 sind die einer vorhergehenden Arbeit [1] entnommenen, sich aus EMK-Messungen ergebenden, sowie die aus den sowohl in der vorliegenden Arbeit, als auch von Zemczuznii aufgestellten Schmelzdiagrammen abgeleiteten thermodynamischen Aktivitäten, wiedergegeben.

Um die nach Gleichung (4) berechneten thermodynamischen Aktivitäten auf die in Tabelle (3) enthaltenen Temperaturen umzurechnen, wurde dieselbe Beziehung wie in der früheren Arbeit [1] angewendet:

$$\log(a_1)_{T_2} = \frac{T_1}{T_2} \log(a_1)_{T_1} + \frac{\mathcal{F}}{2,303 R} (a - b_{N_1}) \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (7)$$

wo a den Temperaturkoeffizienten der EMK für den reinen Stoff, b_{N_1} den Temperaturkoeffizienten für den entsprechenden Molenbruch darstellen, während den anderen Größen die üblichen Bedeutungen zukommen. Die Koeffizienten a und b_{N_1} wurden den Gleichungen (2) entnommen.

Die Temperaturkorrektur für die Aktivität des zweiten Komponenten a_2 wurde, wie in der oben erwähnten Arbeit, aus den in Abbildung 2 dargestellten Diagrammen entnommen, die mit Hilfe der Beziehungen (2) und (7), sowie nach der Gleichung von Gibbs-Duhem, erhalten wurden. Aus den oben angeführten Ergebnissen geht hervor, daß durch die Neuaufstellung der Schmelzdiagramme eine viel bessere Übereinstimmung zwischen den nach den beiden Methoden erhaltenen Ergebnissen erreicht wurde.

Das System $\text{AgCl} + \text{PbCl}_2$

In Tabelle 5 und Abbildung 3 sind die Schmelzpunkte des $\text{AgCl} + \text{PbCl}_2$ -Gemisches wiedergegeben. Pélabon und Laude [10] erhielten Schmelztemperaturen von 455°C für AgCl , 498°C für PbCl_2 und 291°C für das eutektische Gemisch ($N_1 = 0,61$).

Wie ersichtlich, besteht eine gute Übereinstimmung zwischen unseren Ergebnissen und denen von Treis [9]. Die Angaben von Pélabon und Laude, die in den *Physikalisch-chemischen Tabellen* von Landolt-Börnstein als die neuesten angeführt werden, unterscheiden sich wesentlich von unseren Ergebnissen.

Durch Einsetzen der Angaben der Tabelle 1 und 5 in die Gleichung (1) erhält man für AgCl :

$$\log a_1 = -1062 T^{-1} - 1,172 \log T + 4,81\,079 \quad (8)$$

nach den Werten von Treis und:

$$\log a_1 = -1057,9 T^{-1} - 1,162 \log T + 4,77\,899 \quad (9)$$

unter Benützung der Ergebnisse von Pélabon und Laude.

Tabelle 3

Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten des AgCl im KCl + AgCl-Gemisch

N_1	Aktivität a_1				Aktivitätskoeffizient γ_1		
	Aus EMK	Aus dem Schmelzdiagramm			Aus EMK	Aus dem Schmelz- diagramm	
		Nach Zemczuznii	Eigene Ergebnisse			Nach Zemczuznii	Eigene Ergebnisse (nach Gleichung (7))
			Nach Gleichung (7)	Nach Gleichung (14)			
500°C							
1	1	1	1	1	1	1	1
0,9	0,893	0,880	0,882	0,882	0,992	0,978	0,980
0,8	0,786	0,754	0,759	0,754	0,983	0,942	0,948
0,7	0,627	0,599	0,616	0,613	0,896	0,855	0,880
600°C							
1	1	1	1	1	1	1	1
0,9	0,893	0,881	0,882	0,884	0,992	0,979	0,980
0,8	0,791	0,760	0,765	0,753	0,989	0,950	0,958
0,7	0,637	0,608	0,626	0,622	0,910	0,868	0,894

Tabelle 4

Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten des KCl im KCl + AgCl-Gemisch

N_2	Aktivität a_1				Aktivitätskoeffizient γ_1		
	Aus EMK	Aus dem Schmelzdiagramm			Aus EMK	Aus dem Schmelz- diagramm	
		Nach Zemczuznii	Eigene Ergebnisse			Nach Zemczuznii	Eigene Ergebnisse (Nach Gleichung(7))
			Nach Gleichung (7)	Nach Gleichung (14)			
500°C							
1	1	1	1	1	1	1	1
0,9	0,889	0,853	0,888	0,893	0,988	0,948	0,987
0,8	0,768	0,711	0,772	0,777	0,960	0,889	0,965
0,7	0,641	0,583	0,639	0,637	0,916	0,833	0,914
0,6	0,510	0,466	0,509	0,507	0,851	0,778	0,848
0,5	0,395	0,351	0,370	0,369	0,790	0,703	0,739
0,4	0,289	0,255	0,258	0,249	0,724	0,639	0,639
0,3	0,185	0,154	0,168	0,155	0,618	0,515	0,560
600°C							
1	1	1	1	1	1	1	1
0,9	0,892	0,853	0,890	0,894	0,991	0,948	0,989
0,8	0,773	0,716	0,777	0,778	0,967	0,895	0,972
0,7	0,645	0,588	0,644	0,644	0,922	0,840	0,921
0,6	0,519	0,476	0,517	0,516	0,866	0,793	0,862
0,5	0,399	0,357	0,379	0,382	0,799	0,713	0,758
0,4	0,290	0,267	0,270	0,263	0,735	0,669	0,675
0,3	0,193	0,161	0,177	0,167	0,644	0,545	0,590

Zur Verwertung der von uns bestimmten Schmelzdiagramme wurde Gleichung (4) benützt. Man erhält für PbCl_2 :

$$\log a_2 = -409,5 T^{-1} + 2,841 \log T - 6,62104 \quad (10)$$

Tabelle 5

Erstarrungstemperaturen des $\text{AgCl} + \text{PbCl}_2$ -Gemisches

Eigene Ergebnisse			Nach Treis		
N_1	Beginn der Erstarrung °C	Kristallisation des eutektischen Gemisches °C	N_1	Beginn der Erstarrung °C	Kristallisation des eutektischen Gemisches °C
1	451		1,00	457	
0,9	415	310	0,95	431	306
0,8	383	310	0,90	415*	
			0,80	383	310
0,7	346	310	0,70	342*	
			0,65	322	308
0,6	313	310	0,60	311*	
			0,55	322	310
0,5	338	310	0,50	341	309
0,4	375	310	0,40	375*	
			0,35	392	310
0,3	408	310	0,30	406*	
			0,20	437	310
0,2	438	310	0,10	466*	
0,1	463	310	0,00	496	
0,0	493				

* Durch graphische Interpolation erhaltene Temperaturen.

nach unseren Ergebnissen und die Beziehungen:

$$\log a_2 = -411 T^{-1} + 2,466 \log T - 6,58188 \quad (11)$$

$$\log a_2 = -411 T^{-1} + 2,460 \log T - 6,56880 \quad (12)$$

nach den Angaben von Treis und Pélabon.

Die Umrechnung der Aktivitäten a_1 und a_2 auf die in den Tabellen angeführten Temperaturen, wurde wie oben für das vorhergehende System: $\text{AgCl} + \text{KCl}$ durchgeführt.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 6 und 7 wiedergegeben.

64

10

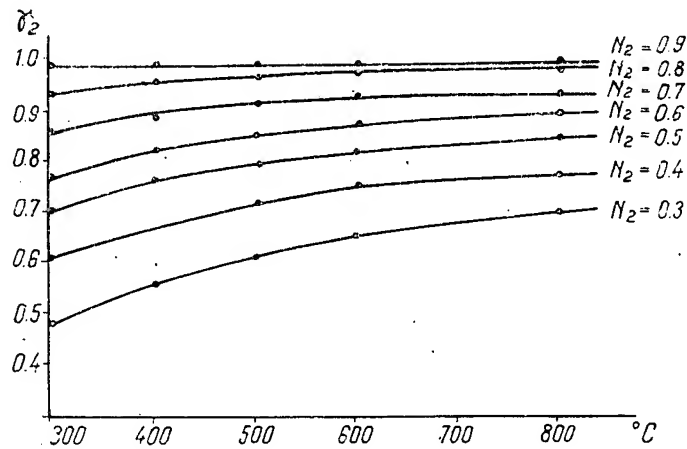


Abb. 3

Tabelle 6

Aktivität und Aktivitätskoeffizienten des AgCl im AgCl + PbCl₂-Gemisch

N_1	Aktivität a_1					Aktivitätskoeffizient			
	Aus EMK	Aus dem Schmelzdiagramm				Aus EMK	Aus dem Schmelzdiagramm		
		Nach Treis	Nach Pélabon	Eigene Ergebnisse			Nach Treis	Nach Pélabon	Eigene Ergeb- nisse (Nach Gleichung (7))
				Nach Gleichung (7)	Nach Gleichung (14)				

500°C

N_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0,9	0,900	0,880	0,880	0,895	0,891	1,000	0,977	0,977	0,994
0,8	0,801	0,782	0,756	0,795	0,793	1,000	0,977	0,945	0,993
0,7	0,693	0,667	0,641	0,687	0,683	0,990	0,952	0,915	0,981
0,6	0,590	0,578	0,539	0,591	0,588	0,980	0,963	0,898	0,985

600°C

N_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0,9	0,900	0,886	0,886	0,899	0,892	0,10	0,984	0,984	0,999
0,8	0,799	0,785	0,762	0,797	0,794	0,10	0,981	0,952	0,996
0,7	0,693	0,673	0,650	0,692	0,685	0,89	0,961	0,928	0,988
0,6	0,590	0,584	0,548	0,595	0,587	0,98	0,973	0,913	0,991

Wie ersichtlich, besteht eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den aus unserem Schmelzdiagramme berechneten und den von Salstrom aus EMK-Messungen bestimmten thermodynamischen Aktivitäten. Für AgCl , dessen thermodynamische Aktivität direkt durch EMK-Messungen bestimmt wurde, ist der Unterschied zwischen den Ergebnissen kleiner als 1,5%. Für den zweiten Komponenten, PbCl_2 , dessen Aktivität indirekt, nach der Gleichung von Gibbs-Duhem errechnet wurden, überschreiten die Unterschiede kaum einige Prozente.

Tabelle 7
Aktivität und Aktivitätskoeffizient des PbCl_2 im $\text{AgCl}_2 + \text{PbCl}_2$ -Gemisch

N_2	Aktivität a_1					Aktivitätskoeffizient			
	Aus EMK	Aus dem Schmelzdiagramm				Aus EMK	Aus dem Schmelzdiagramm		
		Nach Treis	Nach Pélabon	Eigene Ergebnisse			Nach Treis	Nach Pélabon	Eigene Ergebnisse (Nach Gleichung (7))
				Nach Gleichung (7)	Nach Gleichung (14)				
500°C									
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0,9	0,900	0,866	0,842	0,865	0,862	1,00	0,962	0,935	0,961
0,8	0,801	0,747	0,710	0,760	0,759	1,00	0,933	0,887	0,950
0,7	0,693	0,637	0,596	0,650	0,648	0,99	0,910	0,851	0,929
0,6	0,590	0,537	0,497	0,543	0,539	0,98	0,895	0,828	0,905
0,5	0,490	0,440	0,407	0,438	0,434	0,98	0,880	0,814	0,876
0,405	0,402	0,357	0,322	0,360	0,358	0,98	0,881	0,795	0,888
600°C									
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0,9	0,900	0,873	0,852	0,872	0,868	1,00	0,970	0,946	0,969
0,8	0,799	0,754	0,721	0,766	0,764	1,00	0,942	0,901	0,958
0,7	0,693	0,646	0,596	0,658	0,653	0,99	0,922	0,851	0,940
0,6	0,589	0,547	0,512	0,553	0,546	0,98	0,911	0,850	0,921
0,5	0,490	0,449	0,418	0,447	0,441	0,98	0,898	0,836	0,894
0,405	0,396	0,363	0,331	0,365	0,363	0,98	0,896	0,817	0,912

Die aus den Schmelzdiagrammen von Pélabon berechneten Aktivitäten weichen stark, sowohl von den Angaben von Salstrom als auch von den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen ab. Übrigens hat Pélabon in seiner Arbeit nur den Schmelzpunkt des eutektischen Gemisches wenn auch ohne genügende Genauigkeit bestimmt.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Aus der vergleichenden Untersuchung der zwei binären Salzgemische im geschmolzenen Zustand: $\text{AgCl} + \text{KCl}$ und $\text{AgCl} + \text{PbCl}_2$, ergibt sich, daß man durch Verwendung der mit Sorgfalt aufgestellten Schmelzdiagramme die thermodynamische Aktivität der Komponenten mit

derselben Genauigkeit bestimmen kann, wie aus den EMK-Messungen der Bildungsketten.

In den meisten Fällen aber wurden die Schmelzdiagramme nicht für die Bestimmung der Aktivität entworfen, sondern hauptsächlich um die sich beim Kristallisieren abspielenden Vorgänge und die entsprechenden charakteristischen Punkte: (Eutektikas, chemische Verbindungen, usw.) festzustellen. Aus diesem Grunde erreichen die Temperaturmessungen im allgemeinen nicht eine größere Genauigkeit als $\pm 10^\circ$.

Daher ergibt sich die Notwendigkeit, viele der Schmelzdiagramme neu auszuarbeiten, um sie für die Bestimmungen der thermodynamischen Funktionen binärer Gemische anwenden zu können.

Um die Schmelzdiagramme zur Berechnung der thermodynamischen Aktivitäten verwenden zu können, muß eine Beziehung abgeleitet werden, die die Umrechnung der Aktivitäten auf eine bestimmte Temperatur gestattet, ohne EMK-Messungen zu bedürfen.

Zu diesem Zwecke kann man die Gleichung für „reguläre“ Lösungen verwenden:

$$RT \ln \gamma_1 = B(1 - N_1)^2$$

wo B eine Konstante darstellt. Man erhält folgende Beziehungen, welche die Umrechnung der Aktivität und des Aktivitätskoeffizienten von der Temperatur T_1 auf Temperatur T_2 zulassen.

$$\log \gamma_{1(T_2)} = \frac{T_1}{T_2} \log \gamma_{1(T_1)} \quad (13)$$

und

$$\log a_{1(T_2)} = \frac{T_1}{T_2} \log a_{1(T_1)} + \frac{T_2 - T_1}{T_2} \log N_1 \quad (14)$$

In der vorhergehenden Mitteilung [1] wurde gezeigt, daß das AgCl+KCl-Gemisch die Eigenschaften einer „regulären“ Lösung besitzt. Die partielle molare Überschußentropie des AgCl des Gemisches ist sehr klein, und die Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten von dem Molbruch ist durch eine, der oben angeführten ähnliche Beziehung gegeben.

Nachstehend sind die Werte der Überschußentropie des AgCl im AgCl + PbCl₂-Gemisch angeführt, die von uns, aus den von Salstrom bestimmten Temperaturkoeffizienten der EMK berechnet wurden.

N_1	1,000	0,800	0,600	0,450	0,300	0,200	0,100
Partielle molare Entropie \bar{S}_1	0	0,51	1,09	1,66	2,45	3,14	4,57
Partielle molare Entropie der idealen Lösung \bar{S}_1^i	0	0,44	1,010	1,58	2,39	3,19	4,57
Partielle molare Überschußentropie \bar{S}_1^E	0	0,07	0,08	0,08	0,06	0,05	0

Wie nach dem „beinahe idealen“ Verhalten des $\text{AgCl} + \text{PbCl}_2$ -Gemisches zu erwarten war, kann auch in diesem Falle die Überschuß-entropie vernachlässigt werden, was die Anwendung der Beziehungen (13) und (14) zur Berechnung der Temperaturkorrektur berechtigt.

In der Spalte 5 der Tabellen 3 und 4 und der Spalte 6 der Tabellen 6 und 7 sind die nach der Formel (14) berechneten Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten wiedergegeben.

Wie ersichtlich, bestehen nur sehr kleine Unterschiede zwischen den nach dieser Beziehung und den aus der Formel (7) erhaltenen Werten, die die Versuchsfehler nicht überschreiten.

Diese Betrachtungen berechtigen den Gebrauch der Beziehungen (13) und (14) zur Berechnung der Temperaturkorrektur für die Aktivität in binären Gemischen geschmolzener Salze, die sich nahezu wie „reguläre“ Lösungen verhalten. Somit wird die Anwendung der Schmelzdiagramme ein selbstständiges Verfahren zur Bestimmung der thermodynamischen Aktivität der binären geschmolzenen Salzgemische nach der kryoskopischen Methode.

LITERATUR

1. I. G. MURGULESCU, S. STERNBERG, *Revue de Chimie, Acad. R.P.R.*, **2**, 2, 251 (1957).
2. S. ZEMCZUŻNII, *Z. anorg. Chem.*, **57**, 267 (1908).
3. А. ПАЛКИН, Труды Средазнатск. Госуниверситета, 6 серия.
4. E. SALSTROM, *J. Am. Chem. Soc.*, **1272** (1934).
5. Е. В. БРИЦКЕ, А. Ф. КАПУСТИНСКИ, Термические константы неорганических веществ. Москва, 1949.
6. K. K. KELLEY, U.S. Dep. Commerce Bur. Mines. Bull., 371 (1934) (nach C.B. **2**, 3599 (1934)).
7. ЛЯЩЕНКО, *Металлург.* **10**, **11**, 85, (1935).
8. GOODWIN, KALMUS, *Phys. Rev.*, **28**, 1 (1909).
9. K. TREIS, N. Tb. Min. Bail, **37**, 766 (1914).
10. PELABON, LAUDE, *Bull. Soc. Chim. France*, **45**, 489 (1929).

*Chemisch-physikalische
Ableitung des Chemischen Forschungszentrums
der Akademie der RVR*

Mitgeteilt den 27. September 1957

THERMODINAMISCHE EIGENSCHAFTEN BINÄRER SALZGEMISCHE IM GESCHMOLZENEN ZUSTAND

IV. DIE BESTIMMUNG DER THERMODYNAMISCHEN AKTIVITÄT
IN DEM SYSTEM $\text{AgCl} + \text{KCl}$ AUS KONZENTRATIONSKETTEN

VON

I. G. MURGULESCU

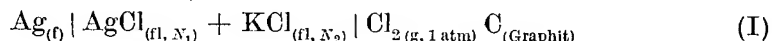
MITGLIED DER AKADEMIE DER RUMÄNISCHEN VOLKSREPUBLIK

und D. I. MARCHIDAN

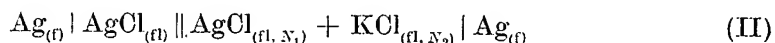
Für die Bestimmung der thermodynamischen Funktionen geschmolzener Salze und vor allem ihrer thermodynamischen Aktivität verwendeten Hildebrand [1] Salstrom [2], Markoff und Delimarski [3] vorwiegend EMK-Messungen bei Bildungsketten.

Eine andere Methode zur Bestimmung der thermodynamischen Funktionen geschmolzener Salze beruht auf Anwendung der Schmelzdiagramme. Die Vorteile und die Genauigkeit dieser Methode wurden für binäre Systeme die beim Kristallisieren ein Eutektikum bilden, in einer früheren Mitteilung besprochen [4].

In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse einiger Versuche angeführt, die vorgenommen wurden um die Verwendung der Konzentrationsketten mit Überführung zur Untersuchung der Aktivität geschmolzener binärer Salzgemische zu begründen. Es wurde zweckmäßig die entsprechende Bildungskette [5]:



durch die Konzentrationskette:



ersetzt.

Die EMK der letzteren ist durch Gleichung :

$$E = - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a_1 + \varepsilon \quad (1)$$

wiedergegeben, wo a_1 die Aktivität des Silberchlorids im AgCl + KCl-Gemisch und ε das an der Berührungsstelle zwischen AgCl und dem AgCl + KCl-Gemisch gebildete Diffusionspotential darstellen, während den anderen Größen die bekannten Bedeutungen zukommen. Die Aktivität des reinen Silberchlorids in dem ersten Elektrodenraum wird bekanntlich gleich 1 normiert.

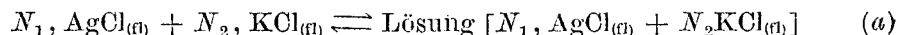
Aus der Gleichung (1) geht hervor, daß sich die Werte der Aktivität von Silberchlorid im binären System $\text{AgCl}_{(m)} + \text{KCl}_{(m)}$ aus den EMK der Konzentrationskette (II) ableiten lassen, wenn man das Diffusionspotential ε theoretisch oder experimentell bestimmen könnte. Die Anwendung der Konzentrationsketten würde somit die Möglichkeit geben die Frage des Diffusionspotentials zu erledigen und dadurch die Aktivität a_1 des einen Komponenten des Systems zu bestimmen. Die Aktivität a_2 des anderen Komponenten kann man aus der Gleichung von Gibbs-Duhem ableiten :

$$\ln \frac{a_2}{N_2} = - \int_0^{N_2} \frac{N_1}{N_2} d \ln \frac{a_1}{N_1} \quad (2)$$

wo N_1 und N_2 die Molenbrüche der Komponenten darstellen.

Da die Konzentrationsketten leicht hergestellt werden können, haben sie in den älteren Arbeiten von Lorenz [6], Sackur [7], Oppenheimer [8] und Blickslager [9] vielseitige Verwendungen zur Prüfung der Gültigkeit der Nernstschen Formel, zur Berechnung einiger Gleichgewichtskonstanten und zur Bestimmung des Elektrodenpotentials gefunden. Bei all diesen Untersuchungen wird vorausgesetzt, daß das Diffusionspotential ε sehr klein ist und gegen die EMK der entsprechenden Konzentrationsketten vernachlässigt werden kann. Da zur Verwertung der auf Grund dieser vereinfachenden Annahme erhaltenen Angaben die annähernde Formel von Nernst angewendet wurde, wobei die Aktivitäten durch volumetrische Konzentrationen ersetzt wurden, ist es schwierig festzustellen, ob die Abweichungen zwischen den experimentellen und den theoretischen Ergebnissen auf Mängel der Berechnungsmethode oder auf dem Vorhandensein eines Diffusionspotentials beruhen.

Um die Größenordnung des Diffusionspotentials ε beurteilen zu können, haben wir die Konzentrationskette (II) untersucht und die gemessenen EMK-Werte mit denen der Kette (I) verglichen. Auf diese Weise läßt sich das Diffusionspotential ε berechnen, denn der in der Konzentrationskette stattfindende elektrochemische Vorgang kann durch folgende Gleichung dargestellt werden :

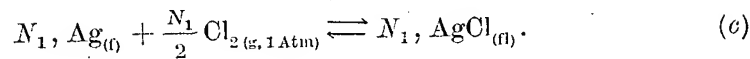
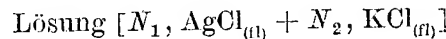
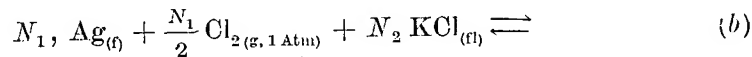


wo N_1 und N_2 die Molenbrüche der beiden Lösungskomponenten darstellen. Die entsprechende elektromotorische Kraft E' ist mit der elektromotorischen Kraft E der Gleichung (1) durch folgende Beziehung

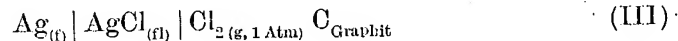
$$E = E' + \varepsilon \quad (3)$$

verknüpft.

Der Vorgang (a) kann in folgende Teilvorgänge zerlegt werden:



Wird (c) von (b) subtrahiert, so ergibt sich die Beziehung (a). Der Vorgang (b) spielt sich in der Bildungskette (I) ab, deren elektromotorische Kraft mit E_1 bezeichnet wird, während der Vorgang (c) in folgender Bildungskette stattfindet:



deren elektromotorische Kraft mit E_2 bezeichnet sei. Folglich können wir schreiben:

$$E' = E_1 - E_2 \quad \text{oder} \quad E - \varepsilon = E_1 - E_2$$

woraus:

$$\varepsilon = E - (E_1 - E_2). \quad (4)$$

Die elektromotorischen Kräfte E_1 und E_2 sind in einer früheren, oben erwähnten Arbeit [5] untersucht worden. Die elektromotorische Kraft E der Konzentrationskette bildet den Gegenstand der in vorliegender Arbeit durchgeführten Messungen.

Aus den in dieser Weise erhaltenen Versuchsergebnissen geht hervor, daß die Differenz $E - (E_1 - E_2)$ praktisch gleich Null ist, woraus folgt, daß das Diffusionspotential an der Berührungsstelle der beiden Salzschnmelzen der Elektrodenräume — wenn ein solches überhaupt vorhanden ist — die (cca 1,0 mV) betragenden Fehlergrenzen der EMK-Messungen nicht überschreitet. Unter diesen Umständen muß die aus der Bildungskette (I) bestimmte Aktivität des Silberchlorids der aus der Konzentrationskette (II) abgeleiteten gleich sein, da das Diffusionspotential an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten zu vernachlässigen ist. Diese Feststellungen werden im experimentellen Teil der Arbeit zahlenmäßig belegt.

Vor kurzem ist Laity [10] zur gleichen Schlußfolgerung gelangt, und zwar durch Messungen von Überführungszahlen betreffend das bei der Berührungsstelle von geschmolzenem AgNO_3 mit $\text{AgNO}_3 + \text{NaNO}_3$ -Gemischen zu erwartende Diffusionspotential. Nimmt man auch für die

Schmelzen, die den Wert des Diffusionspotentials in (wässrigen) Elektrolytlösungen bestimmenden Gleichungen als gültig an, so kann für das System der beiden Nitrate folgende Gleichung aufgestellt werden [11]:

$$\varepsilon = - \frac{RT}{\mathcal{F}} \int_A^B (t_1 d \ln a_1 + t_2 d \ln a_2). \quad (5)$$

In diesem Ausdruck für das Diffusionspotential ε , bedeuten t_1 und t_2 die Überföhrungszahlen von Ag^+ bzw. Na^+ -Ionen, a_1 die Aktivität des Silbernitrats und a_2 die des Natriumnitrats im $\text{AgNO}_3 + \text{NaNO}_3$ -Gemisch. Es ist vorausgesetzt, daß die Diffusionsschicht von A und B begrenzt wird.

Wird die Aktivität a_2 als Funktion von a_1 durch die bekannte Gleichung von Gibbs-Duhem:

$$d \ln a_2 = - \frac{N_1}{N_2} d \ln a_1$$

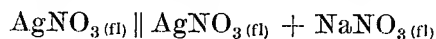
ausgedrückt und in (5) eingesetzt, so ergibt sich:

$$\varepsilon = \frac{RT}{\mathcal{F}} \int_A^B \frac{t_2 N_1 - t_1 N_2}{N_2} d \ln a_1. \quad (6)$$

Durch Bestimmung von Überföhrungszahlen hat Laity bewiesen, daß innerhalb von Grenzfehlern die unter 1% liegen, folgende Beziehung gilt:

$$t_2 N_1 - t_1 N_2 = 0. \quad (7)$$

Infolgedessen ist das Diffusionspotential der flüssigen Beröhrungsstelle



gleich Null. Diese Schlußfolgerung stimmt vollkommen mit den in dieser Arbeit für die flüssige Beröhrungsstelle

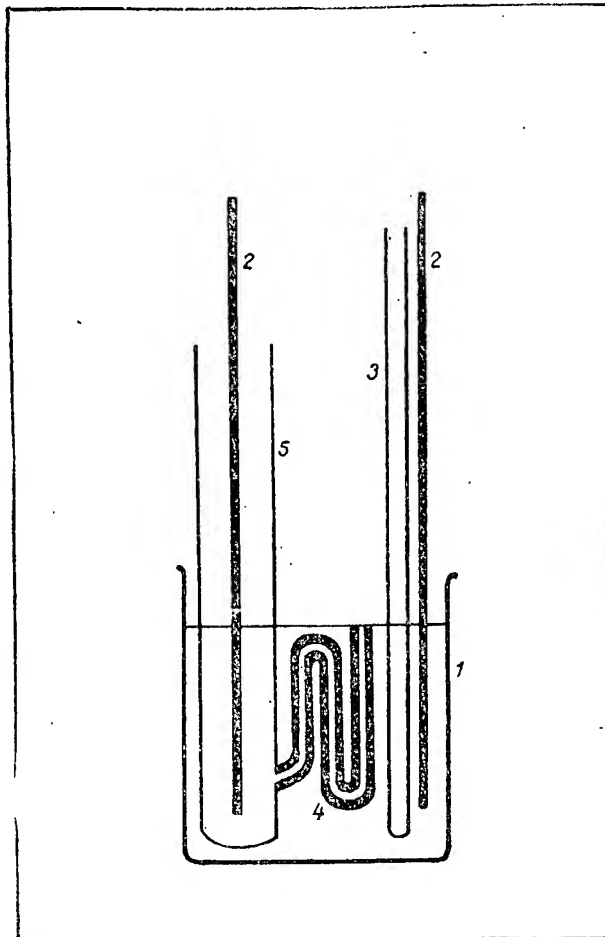


aus EMK-Messungen bei Konzentrationsketten erhaltenen Ergebnissen überein, die nachfolgend kurz mitgeteilt werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Konzentrationsketten (II) wurden nach der in Abbildung 1 dargestellten Anordnung von Quarzgefäßen hergestellt. Das $\text{AgCl} + \text{KCl}$ -Gemisch wird in das äußere Gefäß eingeföhrt, während in das innere reines AgCl kommt. Die Verbindung der beiden Schmelzen erfolgt durch die dem inneren Gefäß angeschmolzene Kapillare, die um ein Vermischen der Schmelzen zu erschweren, spiralförmig gestaltet ist. Als Elektroden wurde dicker Silberdraht verwendet.

Das Silberchlorid wurde aus Silbernitrat durch Fällen mit Salzsäure dargestellt. Nach Filtrieren und Trocknen bei 120°C wurde der Niederschlag in gasförmigem Salzsäurestrom geschmolzen, um ein reines Produkt



1 Quarzbecher 3 Thermoelement
2 Silberelektroden 4 Quarzkapillare
5 Quarzgefäß

Abb. 1

zu erhalten. Es wurde Kaliumchlorid Merck *p.a.* verwendet, welches vorher geschmolzen wurde, um etwaige Spuren von Wasser zu entfernen.

Zur Messung und Aufrechterhaltung der Temperatur der Ketten sowie für EMK-Messungen wurden die in der früheren Mitteilung [12]

beschriebenen Apparate und Arbeitsverfahren angewendet. Die Genauigkeit der EMK-Messungen erreicht $\pm 0,2$ mV, die der Temperatur, $\pm 1^\circ\text{C}$.

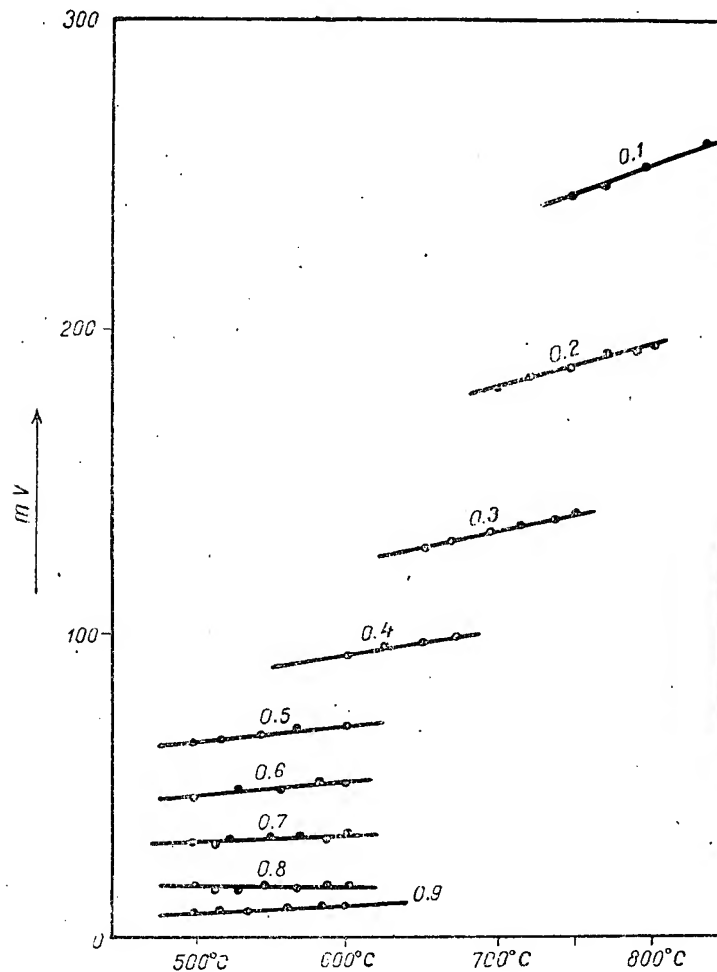


Abb. 2

In Abbildung 2 ist die Temperaturabhängigkeit der EMK der Ketten für verschiedene Molenbrüche N_1 des Silberchlorids dargestellt. Die Ketten besitzen einen positiven Temperaturkoeffizienten.

Die Ergebnisse wurden zur Aufstellung der Tabelle 1 verwendet, die einen Vergleich der elektromotorischen Kräfte E der Konzentrationsketten (II) mit der Differenz $E_1 - E_2$ der EMK der Bildungsketten (I) und (III) bei 500° und 600°C gestattet.

Tabelle 1

N_1		0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	
500°C	E	0,0079	0,0160	0,0310	0,0462	0,0640	0,0840	0,1130	0,1500	0,2060	Jetzige Ergebnisse
	$E_1 - E_2$	0,0075	0,0160	0,0310	0,0467	0,0640	0,0844	—	—	—	nach [5]
600°C	E	0,0094	0,0174	0,0340	0,0510	0,0692	0,0920	0,1230	0,1650	0,2220	Jetzige Ergebnisse
	$E_1 - E_2$	0,0085	0,0176	0,0339	0,0508	0,0693	0,0922	—	—	—	nach [5]

Aus Tabelle 1. geht unmittelbar die Beziehung

$$E = E_1 - E_2$$

hervor, wodurch sich laut Gleichung (4) das Kontaktpotential ε gleich Null ergibt.

Für Molenbrüche N_1 des Silberchlorids, gleich 0,3; 0,2 und 0,1 fehlen uns die EMK-Werte der Bildungsketten (I), womit ein direkter Vergleich der Ergebnisse nur bis zu Molenbrüchen gleich 0,4 beschränkt ist.

In der Tabelle 2 sind die aus der Bildungskette (5) sowie die in vorliegender Arbeit bei Untersuchung der Konzentrationskette (II) bestimmten Werte der Aktivität und des Aktivitätskoeffizienten des Silberchlorids in Abhängigkeit von Molenbrüchen bei 500° und 600°C wiedergegeben.

Um den Vergleich auch auf die Molenbrüche des Silberchlorids gleich 0,3; 0,2 und 0,1 ausdehnen zu können, wird der Umstand benützt, daß die Schmelzen von $\text{AgCl} + \text{KCl}$ sogenannte „reguläre“ Lösungen bilden, die der Gleichung:

$$RT \ln \gamma_1 = \beta (1 - N_1)^2$$

genügen, wo β eine Konstante ist, die in diesem Falle 1555 Cal/Mol beträgt. Die übrigen Größen der Tabelle sind unmittelbar aus den Meßergebnissen abzuleiten.

Die Übereinstimmung der in vorliegender Arbeit gefundenen Daten mit den früher beim Studium der Bildungsketten (I) erhaltenen Ergebnissen, beweist ebenfalls, daß an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten der Konzentrationsketten (II) von geschmolzenen Salzen ($\text{AgCl} + \text{KCl} \parallel \text{AgCl}$) das Diffusionspotential gleich Null ist. Dieses Ergebnis erleichtert die Bestimmung der thermodynamischen Funktionen ionischer Flüssigkeiten durch Untersuchung von Konzentrationsketten.

Tabelle 2

N_I		0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10	
500°C	a_1	0,8881	0,7864	0,627	0,4996	0,3824	0,2832	0,1832	0,1056	0,0453	Jetzige Ergebnisse
	γ_1	0,987	0,983	0,897	0,831	0,765	0,708	0,610	0,528	0,453	
	a_1	0,893	0,786	0,627	0,496	0,382	0,281	0,1832	0,1050	0,0450	nach [5]
	γ_1	0,992	0,983	0,896	0,827	0,765	0,704	0,610	0,525	0,450	
600°C	a_1	0,8802	0,793	0,6364	0,5076	0,3985	0,2943	0,1949	0,1116	0,050	Jetzige Ergebnisse
	γ_1	0,978	0,992	0,9091	0,846	0,7970	0,736	0,649	0,558	0,500	
	a_1	0,893	0,791	0,637	0,509	0,398	0,293	0,1949	0,1113	0,048	nach [5]
	γ_1	0,992	0,989	0,910	0,848	0,796	0,734	0,649	0,5565	0,480	

LITERATUR

1. J. H. HILDEBRAND, J. Am. Chem. Soc., **49**, 722 (1927); **52**, 4641 (1930); **52**, 4650 (1930); **52**, 4658 (1930); **54**, 4257 (1930).
2. E. SALSTROM, J. Am. Chem. Soc., **53**, 1794 (1931); **54**, 4252, (1932); **54**, 2653 (1932); **55**, 1029 (1933); **56**, 1272 (1934).
3. Б. Ф. МАРКОВ, И. К. ДЕЛИМАРСКИЙ, Журнал физической химии, **28**, 1987 (1954).
4. I. G. MURGULESCU, S. STERNBERG, Revue de Chimie, Acad. R.P.R., dieses Heft.
5. — Revue de Chimie, Acad. R.P.R., **2**, 2, 251 (1957).
6. R. LORENZ, Z. phys. Chemie, **137**, 1 (1928).
7. O. SACKUR, Z. phys. Chem., **83**, 297 (1913).
8. U. OPPENHEIMER, Z. anorg. allg. Chemie, **189**, 297 (1927).
9. H. BLICKSLAGER, Rec. trav. Chim., Pays-Bas, **64**, 305 (1927).
10. R. W. LATY, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1849 (1957).
11. E. A. GUGGENHEIM, *Thermodynamics*. Amsterdam, 1957, S. 396.
12. I. G. MURGULESCU, D. I. MARCHIDAN, Revue de Chimie, Acad. R.P.R., dieses Heft

Chemisch-physikalische Abteilung
des Chemischen Forschungszentrums
der Akademie der RVR

Mitgeteilt den 30. Dezember 1957

THERMODYNAMISCHE EIGENSCHAFTEN BINÄRER SALZGEMISCHE IM GESCHMOLZENEN ZUSTAND

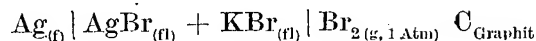
V. DIE BESTIMMUNG DER THERMODYNAMISCHEN AKTIVITÄT
AUS DEN SCHMELZDIAGRAMMEN FOLGENDER GEMISCHE:
AgBr + KBr; PbCl₂ + LiCl; PbCl₂ + NaCl UND PbCl₂ + CaCl₂

VON

S. STERNBERG

In zwei vorhergehenden Mitteilungen [1], [2] wurde eine vergleichende Untersuchung zwischen den aus EMK-Messungen und aus Schmelzdiagrammen abgeleiteten thermodynamischen Aktivitäten der geschmolzenen Gemische von AgCl + KCl und AgCl + PbCl₂ vorgenommen, wobei zum größten Teil eigene Versuchungsergebnisse verwendet wurden.

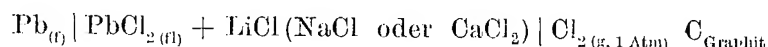
In vorliegender Arbeit wurde der Vergleich dieser beiden Methoden auf diejenigen Systeme ausgedehnt, für die in der Fachliteratur die aus EMK-Messungen bestimmte thermodynamische Aktivität zu finden ist und die weder feste Lösungen, noch chemische Verbindungen beim Erstarren bilden. Die benötigten Schmelzdiagramme sind ebenfalls der Literatur entnommen. Das Gemisch AgBr + KBr wurde von Salstrom [3] durch EMK-Messungen der Bildungskette:



untersucht, wobei die durch folgende Gleichungen ausgedrückten Ergebnisse erhalten wurden:

$$\begin{array}{ll} N_1 = 1,0000 & E_0 = 0,7863 - 0,290 \cdot 10^{-3} (T-773) \\ N_1 = 0,8000 & E_1 = 0,8016 - 0,263 \cdot 10^{-3} (T-773) \\ N_1 = 0,6005 & E_1 = 0,8297 - 0,240 \cdot 10^{-3} (T-773) \\ N_1 = 0,4502 & E_1 = 0,8588 - 0,214 \cdot 10^{-3} (T-773) \\ N_1 = 0,3538 & E_1 = 0,8815 - 0,175 \cdot 10^{-3} (T-773) \end{array} \quad (1)$$

Die $\text{PbCl}_2 + \text{LiCl}$ -, $\text{PbCl}_2 + \text{NaCl}$ - und $\text{PbCl}_2 + \text{CaCl}_2$ -Gemische wurden von Lantratoff und Alabyschew [4] aus Bildungsketten folgender Art:



untersucht.

Die für reines PbCl_2 erhaltenen Ergebnisse sind durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$N_1 = 1,0000 \quad E_0 = 1,2745 - 0,531 \cdot 10^{-3} (T - 773) \quad (2)$$

für das $\text{PbCl}_2 + \text{LiCl}$ -Gemisch dagegen durch:

$$\begin{aligned} N_1 &= 0,8400 & E_1 &= 1,2800 - 0,5235 \cdot 10^{-3} (T - 773) \\ N_1 &= 0,6625 & E_1 &= 1,2867 - 0,5126 \cdot 10^{-3} (T - 773) \\ N_1 &= 0,4660 & E_1 &= 1,2980 - 0,5020 \cdot 10^{-3} (T - 773) \end{aligned} \quad (3)$$

Die aus der Bildungskette für die $\text{PbCl}_2 + \text{NaCl}$ und $\text{PbCl}_2 + \text{CaCl}_2$ Gemische erhaltenen EMK-Werte werden durch Gleichungen (4) bzw. (5) ausgedrückt.

$$\begin{aligned} N_1 &= 0,9000 & E_1 &= 1,2784 - 0,5285 \cdot 10^{-3} (T - 773) \\ N_1 &= 0,7500 & E_1 &= 1,2876 - 0,5245 \cdot 10^{-3} (T - 773) \\ N_1 &= 0,6000 & E_1 &= 1,2952 - 0,5050 \cdot 10^{-3} (T - 773) \\ N_1 &= 0,5000 & E_1 &= 1,3021 - 0,492 \cdot 10^{-3} (T - 773) \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} N_1 &= 0,8000 & E_1 &= 1,1757 - 0,5212 \cdot 10^{-3} (T - 773) \\ N_1 &= 0,6000 & E_1 &= 1,1860 - 0,4935 \cdot 10^{-3} (T - 773) \end{aligned} \quad (5)$$

Die Aktivität wurde durch Anwendung der Formel von Nernst berechnet:

$$E = E_0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln a_1.$$

Da die elektromotorischen Kräfte der betreffenden Ketten für einen verhältnismäßig engen Konzentrationsbereich gemessen wurden, war die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten für den zweiten Komponenten unmöglich, da eine genaue Integration der Gleichung von Gibbs-Duhem nicht ausgeführt werden konnte.

Für die Berechnung der Aktivität aus den aus Schmelzdiagrammen entnommenen kryoskopischen Werten, wurde die in den vorhergehenden Arbeiten [1] und [2] angegebene Gleichung verwendet:

$$\ln a_s = \frac{\Delta H_0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\theta} \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \left(\ln \frac{\theta}{T} - \frac{\theta - T}{T} \right) \quad (6)$$

wo θ der Schmelzpunkt des reinen Stoffes ist, T der Schmelzpunkt des Gemisches, ΔH_0 — die Kristallisationswärme und ΔC_p die Differenz

der molekularen Wärmekapazitäten der reinen festen und flüssigen Verbindungen.

Die zur Verwertung der Gleichung (6) erforderlichen thermochemischen Größen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Bei Auswahl der thermochemischen Größen wurden die Hinweisen von Britzke und Kapustinsky [6] und Kelley [7] beachtet.

Tabelle 1

Verbindung	Spezifische Wärmen cal/Mol·Grad	Schmelzwärme cal/Mol
AgBr _(f)	$C_p^{[8]} = 8,58 + 14,1 \cdot 10^{-3} T$	$-2 \cdot 180^{[8]}$
AgBr _(fl)	$C_p^{[8]} = 14,9$	
PbCl _{2(f)}	$C_p^{[8]} = 15,88 + 8,35 \cdot 10^{-3} T$	$-5 \cdot 650^{[8]}$
PbCl _{2(fl)}	$C_p^{[8]} = 27,2$	

Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung, wurde dem entsprechenden Schmelzdiagramm entnommen. Die Aktivitäten für 500° und 600°C können auch nach Gleichung (7) berechnet werden, die auch in den vorhergehenden Arbeiten verwendet wurde:

$$\log a_{1(T_2)} = \frac{T_1}{T_2} \log a_{1(T_1)} + \frac{\mathcal{F}}{2,303 R} (a - b_{N_1}) \frac{T_2 - T_1}{T_1} \quad (7)$$

wo a der Temperaturkoeffizient der EMK für die reine Verbindung b_{N_1} der dem Molenbruch N_1 der Schmelze in der Bildungskette entsprechende Temperaturkoeffizient bedeuten, während den übrigen Größen die bekannte Bedeutung zukommt.

Zugleich wurde — wie auch in der vorhergehenden Arbeit [2] — die Umrechnung der Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten auf eine bestimmte Temperatur, mittels den Gleichungen:

$$\log \gamma_{1(T_2)} = \frac{T_1}{T_2} \log \gamma_{1(T_1)} \quad (8)$$

und

$$\log a_{1(T_2)} = \frac{T_1}{T_2} \log a_{1(T_1)} + \frac{T_2 - T_1}{T_2} \log N_1 \quad (9)$$

vorgenommen die unter Berücksichtigung der für „reguläre“ Lösungen gültigen Gleichung:

$$RT \ln \gamma_1 = B(1 - N_1)^2$$

abgeleitet wurden, in der B wie üblich eine Konstante darstellt. Die Gleichungen (8) und (9) haben gegenüber der Gleichung (7) den Vorteil, daß sie die Kenntnis der Temperaturkoeffizienten der EMK nicht voraussetzen.

In vorliegender Arbeit wurden nach der kryoskopischen Methode einige Aktivitäten berechnet, für Molenbrüche, für die die nötigen EMK-Werte fehlen. Zu diesem Zwecke wurden sowohl die zum Vergleich benützten „potentiometrischen“ Aktivitäten, als auch die für die Anwendung der Gleichung (7) notwendige Temperaturkoeffizienten der EMK durch Interpolation aus den a_1-N_1 oder $\frac{dE}{dT} - N_1$ -Diagrammen entnommen, die auf Grund der zur Verfügung stehenden experimentellen Angaben entworfen wurden.

ERGEBNISSE

Das System AgBr + KBr

Wenn man die Angaben der Tabelle 1 in die Gleichung (6) einsetzt und den Schmelzpunkt des AgBr gleich 748°C annimmt, so ergibt sich folgende Gleichung:

$$\log a_1 = -994 T^{-1} - 1,726 \log T + 6,34532 \quad (10)$$

die die Berechnung der Aktivität aus dem Schmelzdiagramm des AgBr + KBr-Gemisches ermöglicht.

Verwendet man die Schmelzpunkte aus dem von Zemczuzni aufgestellten Schmelzdiagramm (Abb. 1), so erhält man die in Tabelle 2 wiedergegebenen Ergebnisse. Die Umrechnung der Aktivitäten auf 500° und 600°C , wurden nach den Gleichungen (7) und (9) vorgenommen. Die für die Anwendung der Gleichung (7) erforderlichen Temperaturkoeffizienten wurden den Gleichungen (1) entnommen.

Tabelle 2

N_1	Temp. $^\circ\text{C}$	$-\log a_1$
1,0	419	0
0,9	373	0,05053
0,8	330	0,10873
0,7	283	0,17032

In Tabelle 3 sind sowohl die von uns berechneten, als auch die von Salstrom aus EMK-Messungen abgeleiteten Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten enthalten.

Wie ersichtlich, besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den nach beiden Methoden erhaltenen Ergebnissen.

Tabelle 3

Die Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten des AgBr im AgBr + KBr-Gemisch

N_1	Aktivität a_1			Aktivitätskoeffizient γ_1	
	Aus EMK	Aus Schmelzdiagrammen		Aus EMK	Aus Schmelzdiagrammen (Nach Gleichung (7))
		Nach Gleichung (7)	Nach Gleichung (9)		

500°C

1,0	1	1	1	1	1
0,90	0,899	0,884	0,892	0,999	0,982
0,80	0,795	0,768	0,783	0,992	0,960
0,70	0,668	0,660	0,675	0,955	0,942

600°C

1	1	1	1	1	1
0,90	0,899	0,880	0,893	0,999	0,977
0,80	0,791	0,764	0,785	0,989	0,955
0,70	0,665	0,658	0,678	0,950	0,940

Die Systeme $\text{PbCl}_2 + \text{LiCl}$; $\text{PbCl}_2 + \text{NaCl}$ und $\text{PbCl}_2 + \text{CaCl}_2$

Werden die Werte der Tabelle 1 in die Gleichung (6) eingesetzt und der Schmelzpunkt für PbCl_2 gleich 496°C angenommen, so erhält man:

$$\log a_1 = -411 T^{-1} + 2,466 \log T - 6,58188 \quad (11)$$

die für alle drei Gemische gültig ist.

Tabelle 4

$\text{PbCl}_2 + \text{LiCl}$			$\text{PbCl}_2 + \text{NaCl}$			$\text{PbCl}_2 + \text{CaCl}_2$		
N_1	Temp. °C	$-\log a_1$	N_1	Temp. °C	$-\log a_1$	N_1	Temp. °C	$-\log a_1$
1	496	0	1	496	0	1	496	0
0,90	476	0,04215	0,9	476	0,04234	0,9	495	0,02273
0,84	464	0,06836	0,8	442	0,11798	0,85	477	0,03994
0,80	456	0,08597	0,75	420	0,16980	0,83	468	0,05956
0,70	436	0,13186	0,73	410	0,19150			
0,66	428	0,15064						
0,60	418	0,17452						

Für die ersten zwei Gemische wurden die von Treis [9] bestimmten, für das Gemisch $\text{PbCl}_2 + \text{CaCl}_2$ das von Sandonini [10] aufgestellte Schmelzdiagramm verwendet (Abb. 1). Die erhaltenen Ergebnisse

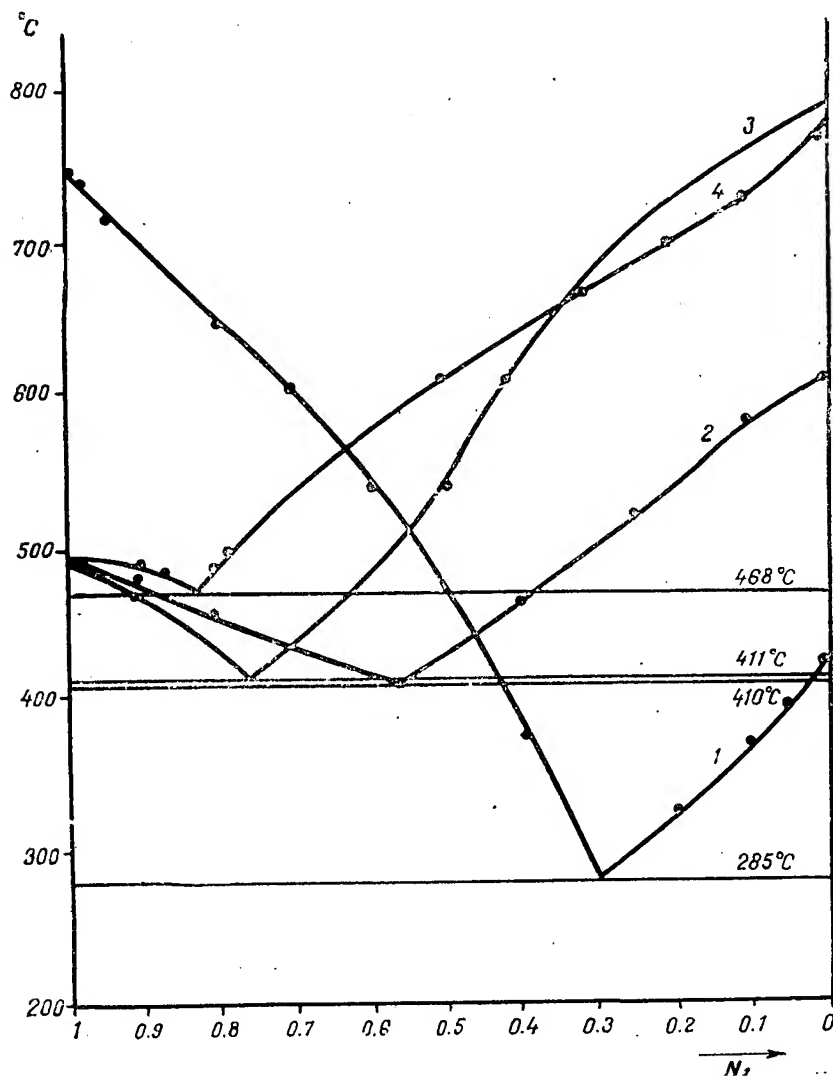


Abb. 1. - 1. AgBr + KBr; 2. $\text{PbCl}_2 + \text{LiCl}$; 3. $\text{PbCl}_2 + \text{NaCl}$; 4. $\text{PbCl}_2 + \text{CaCl}_2$.

befinden sich in Tabelle 4. In den Tabellen 5, 6 und 7 werden die aus den Schmelzdiagrammen in vorliegender Arbeit errechneten Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten, mit den von Lantratoff und Alabyschew durch EMK-Messungen erhaltenen Ergebnissen verglichen.

Tabelle 5

Die Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten des PbCl_2 im $\text{PbCl}_2 + \text{LiCl}$ -Gemisch

N_1	Aktivität a_1			Aktivitätskoeffizient γ_1	
	Aus EMK	Aus Schmelzdiagrammen		Aus EMK	Aus Schmelzdiagr. (Nach Gleichung (7))
		Nach Gleichung (7)	Nach Gleichung (9)		
500°C					
1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
0,9	0,904	0,907	0,907	1,005	1,007
0,84	0,847	0,853	0,854	1,009	1,015
0,80	0,812	0,817	0,817	1,015	1,021
0,70	0,728	0,733	0,735	1,040	1,047
0,66	0,693	0,701	0,703	1,046	1,058
0,60	0,633	0,658		1,055	1,096
600°C					
1	1	1	1	1	1
0,9	0,904	0,908	0,907	1,005	1,008
0,84	0,845	0,851	0,852	1,006	1,013
0,80	0,812	0,816	0,817	1,014	1,020
0,70	0,719	0,726	0,731	1,028	1,037
0,66	0,687	0,694	0,698	1,037	1,048
0,60	0,626	0,648	0,654	1,044	1,080

Tabelle 6

Die Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten des PbCl_2 im $\text{PbCl}_2 + \text{NaCl}$ -Gemisch

N_1	Aktivität a_1			Aktivitätskoeffizient	
	Aus EMK	Aus Schmelzdiagrammen		Aus EMK	Aus Schmelzdiagrammen (Nach Gleichung (7))
		Nach Gleichung (7)	Nach Gleichung (9)		
500 °C					
1	1	1	1	1	1
0,9	0,886	0,908	0,906	0,985	1,008
0,8	0,748	0,772	0,765	0,935	0,965
0,75	0,674	0,692	0,683	0,899	0,922
0,73	0,655	0,661	0,655	0,897	0,900
600 °C					
1	1	1	1	1	1
0,9	0,894	0,912	0,906	0,994	1,013
0,8	0,768	0,783	0,769	0,960	0,978
0,75	0,694	0,711	0,691	0,926	0,948
0,73	0,672	0,677	0,661	0,920	0,927

Die Umrechnung der Aktivitäten auf 500° und 600°C wurde ebenfalls nach den Gleichungen (7) und (9) vorgenommen. Die für Gleichung (7) notwendigen Temperaturkoeffizienten sind den Gleichungen (2), (3), (4) und (5) entnommen. Es ist bei allen untersuchten Systemen eine gute Übereinstimmung zwischen den nach beiden Methoden erhaltenen Ergebnissen zu ersehen.

Tabelle 7

Die Aktivität und Aktivitätskoeffizienten des PbCl_2 im $\text{PbCl}_2 + \text{CaCl}_2$ -Gemisch

N_1	Aktivität a_1			Aktivitätskoeffizient	
	Aus EMK	Aus Schmelzdiagrammen		Aus EMK	Aus Schmelzdiagrammen (Nach Gleichung (7))
		Nach Gleichung (7)	Nach Gleichung (9)		
600°C					
1	1	1	1	1	1
0,90	0,918	0,946	0,943	1,020	1,051
0,85	0,875	0,906	0,903	1,030	1,065
0,83	0,863	0,863	0,885	1,040	1,039
700 °C					
1	1	1	1	1	1
0,90	0,917	0,945	0,938	1,019	1,050
0,85	0,873	0,902	0,898	1,028	1,061
0,83	0,859	0,857	0,862	1,035	1,032

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Bei allen, sowohl in dieser als auch in vorhergehenden Mitteilungen untersuchten Gemischen geschmolzener Salze wurde eine gute Übereinstimmung zwischen den nach der kryoskopischen Methode berechneten und den aus EMK-Messungen abgeleiteten thermodynamischen Aktivitäten angetroffen.

Um die Verwendung von Schmelzdiagrammen als selbständige Methode zur Aktivitätsbestimmung verwerten zu können, muß noch die Frage der Umrechnung der Aktivität auf eine bestimmte Temperatur, ohne EMK-Messungen heranzuziehen, gelöst werden.

In dieser Absicht wurde sowohl in vorliegender Arbeit, als auch in denjenigen, die sich auf die Systeme $\text{AgCl} + \text{KCl}$ und $\text{AgCl} + \text{PbCl}_2$ beziehen die Umrechnung der Aktivitäten auf eine bestimmte Temperatur mittels den aus der Gleichung für reguläre Lösungen abgeleiteten Beziehungen (8) und (9) vorgenommen. Die auf diese Weise erhaltenen

Ergebnisse stimmen mit denjenigen aus den Temperaturkoeffizienten der EMK gefundenen gut überein.

In Tabelle 8 sind die partiellen molaren Überschußentropien von AgBr und PbCl₂ in den untersuchten Gemischen dargestellt, die mittels den, den erwähnten Arbeiten entnommenen Temperaturkoeffizienten berechnet wurden. Der geringe Wert der Überschußentropie beweist, daß die Lösungen regulär sind, wodurch sich die Anwendung der Gleichungen (8) und (9) zur Berechnung der Aktivität berechtigt erweist.

Wie in vorhergehenden Mitteilungen [1], [2] gezeigt wurde, hat die partielle molare Überschußentropie des AgCl auch für die Gemische mit KCl und PbCl₂ einen kleinen Wert.

Tabelle 8

System AgBr + KBr						System PbCl ₂ + LiCl			
N_1	1	0,8000	0,6005	0,4502	0,3538	1	0,84	0,6625	0,466
S_1	0	0,62	1,15	1,75	2,65	0	0,35	0,85	1,35
S_1^I	0	0,44	1,01	1,58	2,06	0	0,35	0,82	1,51
S_1^B	0	0,18	0,04	0,17	0,59	0	0	0,03	-0,15

System PbCl ₂ + NaCl						System PbCl ₂ + CaCl ₂			
N	1	0,90	0,75	0,60	0,5	1	0,8	0,6	
S_1	0	0,12	0,30	1,20	1,80	0	0,49	1,76	
S_1^I	0	0,21	0,57	1,01	1,37	0	0,44	1,01	
S_1^B	0	-0,09	-0,27	0,19	0,43	0	0,04	0,75	

Es wurde auch von Hildebrand hervorgehoben, daß alle von ihm und seinen Mitarbeitern untersuchten Gemische geschmolzener Salze, die beim Erstarren keine chemischen Verbindungen bilden, sich wie „reguläre“ Lösungen verhalten. Eine Reihe von experimentellen Tatsachen bestätigen somit das Verhalten der geschmolzenen Salzgemische als „reguläre“ Lösungen. Da die sich bei der Umrechnung der Aktivitäten ergebende Korrektur allgemein gering ist, so kann man die Gleichungen (8) und (9) als annähernde Formeln vorschlagen.

Es ist ferner zu bemerken, daß in allen von uns untersuchten Fällen durch Vernachlässigung der Größe ΔC_p in Gleichung (6) keine wesentlichen Unterschiede zwischen den auf diese Weise und den nach der genauen Formel (6) errechneten Aktivitäten auftreten.

Sowohl die vorliegenden als auch die in vorhergehenden Arbeiten erhaltenen — sich auf die Gemische AgCl + KCl und AgCl + PbCl₂ beziehenden — Ergebnisse berechtigen vollkommen die Verwendung der kryoskopischen Methode zur Bestimmung der thermodynamischen Aktivität geschmolzener Salzgemische, deren Schmelzdiagramme nur einfache Eutektika aufweisen.

Der Verfasser spricht Akademiemitglied Prof. I. G. Murgulescu, für die bei der Durchführung dieser Arbeit erhaltenen Anleitungen seinen herzlichsten Dank aus.

LITERATUR

1. I. G. MURGULESCU, S. STERNBERG, Revue de Chimie, Acad. R.P.R., **2**, 2, 251 (1957).
2. — Revue de Chimie, Acad. R.P.R., Dieses Heft.
3. E. SALSTROM, J. Am. Chem. Soc., 3385 (1931).
4. М. Ф. ЛАНТРАТОВ, А. Ф. АЛАБЫШЕВ, Ж. приклад. хим. **26**, 263 (1953).
5. ZEMCZUZI, Z. anorg. Chem., **153**, 47 (1926).
6. Е. В. БРИЦКИЙ, А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ, *Термические константы неорганических веществ*. Москва, 1949.
7. K. K. KELLEY, U. S. Dep. Commerce Bur. Mines Bull., **371** (1934) nach C. B. **2**, 3599 (1934).
8. GOODWIN, KALMUS, Phys. Rev., **28**, 1 (1909).
9. K. TREIS, N. Tb. Min. Beil, **37**, 766 (1914).
10. C. SANDONTINI, Atti Accad. dei Lincei Rend., **20**, 2, 496 (1911).

*Chemisch-physikalische
Ableitung des Chemischen Forschungszentrums
der Akademie der RVR*

Mitgeteilt den 27. September 1957

SUR LA RÉGÉNÉRATION DES MILIEUX DE CULTURE, AYANT SERVI AU DÉVELOPPEMENT D'UN MICRO-ORGANISME

LA VITESSE DE LA CONSOMMATION DU SUCRE DANS LES CULTURES
DE STREPTOCOQUE, EN PRÉSENCE D'UN FACTEUR VITAMINIQUE
(L'ACIDE *p*-AMINOBENZOÏQUE). II^e NOTE

PAR

E. ANGELESCU

MEMBRE CORRESPONDANT DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

A. DÎMBOVICEANU, H. ROTH et C. NICOLAU

Dans la première Note [1], nous avons étudié l'influence de l'acide *p*-aminobenzoïque, en différentes concentrations, sur le développement d'un streptocoque hémolytique (souche n° 67 de la collection de l'Institut « D^r I. Cantacuzino »), dans des milieux Truche frais ou régénérés (milieux épuisés par une première culture du même micro-organisme et régénérés par addition de glucose et correction du pH). Tenant compte des résultats obtenus dans les recherches antérieures [2], nous nous sommes proposé d'étudier l'influence de l'acide *p*-aminobenzoïque sur la vitesse de consommation du glucose contenu dans le milieu de culture, pendant les premières 11 heures consécutives à l'ensemencement.

La souche n° 67 du streptocoque ayant malheureusement été détruite pendant les bombardements aériens, nous avons été obligés de poursuivre nos recherches sur une nouvelle souche de streptocoque hémolytique (souche n° 423 de la collection de l'Institut « D^r I. Cantacuzino », isolée d'une septicémie).

Dans une première série de recherches, nous avons refait, avec la souche n° 423, toutes les expériences faites antérieurement avec la souche n° 67 et nous avons contrôlé le rythme de la consommation du glucose par le nouveau streptocoque ensemencé sur milieu Truche frais et sur milieu Truche épuisé et régénéré par addition de glucose et correction du pH, en absence et en présence de différentes quantités d'acide *p*-aminobenzoïque.

Les résultats sont consignés dans les tableaux suivants.
La technique expérimentale a été celle décrite dans la Note précédente.

I. EXPÉRIENCES FAITES SUR LE MILIEU TRUCHE FRAIS,
AVEC LE STREPTOCOQUE HÉMOLYTIQUE, SOUCHE N° 423

Tableau 1

En l'absence d'acide *p*-aminobenzoïque

Temps en heures	Glucose pour 1 000 cm ³	Glucose consommé %	Développe- ment
0	2,41	—	—
1	2,41	0	—
2	2,24	7,1	— +
3	2,24	7,1	+
4	2,24	7,1	+
5	2,07	14,2	++
6	2,07	14,2	++
7	1,81	24,9	+++
8	1,40	41,9	+++
9	0,97	59,8	+++
10	0,41	83,0	+++
11	0,27	88,8	+++

Tableau 2

En présence de 0,001 g $\frac{0}{100}$ d'acide *p*-aminobenzoïque

Temps en heures	Glucose pour 1 000 cm ³	Glucose consommé %	Développ- ment
0	2,41	—	—
1	2,41	0	— +
2	2,12	12,1	+
3	1,92	20,4	+
4	1,92	20,4	++
5	1,81	24,9	++
6	1,19	50,7	+++
7	1,19	50,7	+++
8	0,77	68,1	+++
9	0,58	76,0	+++
10	0,48	80,1	+++
11	0,20	91,7	+++

Nous avons construit les diagrammes de la figure 1 d'après les données inscrites dans les tableaux 1—5.

Tableau 3

En présence de 0,01 g %₁₀₀ d'acide p-aminobenzoïque

Temps en heures	Glucose pour 1 000 cm ³	Glucose consommé %	Développement
0	2,41	—	—
1	1,95	19,1	++
2	1,95	19,1	++
3	1,78	26,2	+++
4	1,20	50,3	+++
5	0,70	71,0	+++
6	0,70	71,0	+++
7	0,53	78,1	+++
8	0,41	83,0	+++
9	0,19	92,1	+++
10	0,13	94,7	+++
11	0,10	95,9	+++

Tableau 4

En présence de 0,1 g %₁₀₀ d'acide p-aminobenzoïque

Temps en heures	Glucose pour 1 000 cm ³	Glucose consommé %	Développement
0	2,41	—	—
1	2,41	0	+
2	2,20	8,7	+
3	2,20	8,7	+
4	1,35	44,0	++
5	0,90	62,7	+++
6	0,90	62,7	+++
7	0,88	63,5	+++
8	0,68	71,8	+++
9	0,53	78,0	+++
10	0,41	83,0	+++
11	0,20	91,7	+++

Tableau 5

En présence de 1 g %₁₀₀ d'acide p-aminobenzoïque

Temps en heures	Glucose pour 1 000 cm ³	Glucose consommé %	Développement
0	2,41	—	—
1	2,41	0	+
2	2,20	8,7	+
3	2,20	8,7	+
4	1,68	30,3	++
5	0,98	59,4	+++
6	0,98	59,4	+++
7	0,78	67,6	+++
8	0,63	73,9	+++
9	0,45	81,3	+++
10	0,34	85,9	+++
11	0,27	8	+++

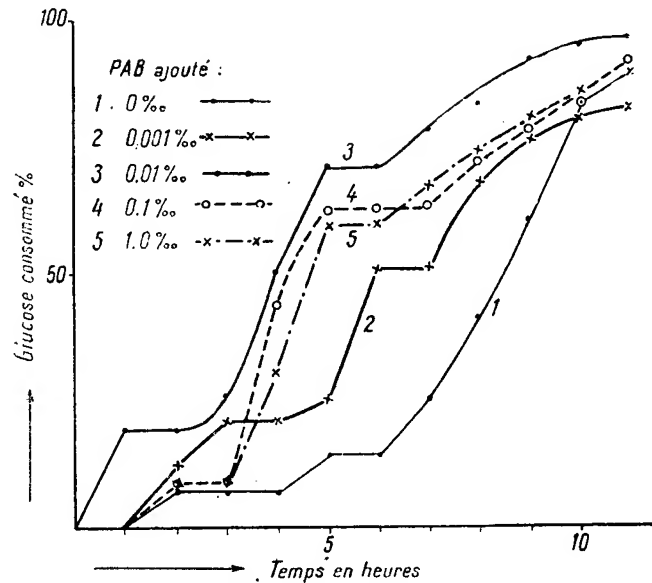


Fig. 1. — Milieu Truche frais.

II. EXPÉRIENCES FAITES SUR LE MILIEU TRUCHE ÉPUISÉ
ET RÉGÉNÉRÉ, AVEC LE STREPTOCOQUE HÉMOLYTIQUE,
SOUCHE N° 423

Tableau 6

En l'absence d'acide *p*-aminobenzoïque

Temps en heures	Glucose pour 1 000 cm ³	Glucose consommé %	Développe- ment
0	2,41	—	—
1	2,41	0	—
2	2,41	0	— +
3	2,41	0	— +
4	2,28	5,4	— +
5	2,28	5,4	— +
6	1,86	22,9	— +
7	1,86	22,9	— +
8	1,75	27,4	— +
9	1,62	32,8	— +
10	1,54	34,9	+
11	1,54	36,1	+

Tableau 7

En présence de 0,001 g $\frac{0}{100}$ d'acide p-aminobenzoïque

Temps en heures	Glucose pour 1 000 cm ³	Glucose consommé %	Développement
0	2,41	—	—
1	2,41	0	—
2	2,41	0	— +
3	2,41	0	+
4	2,25	6,6	+
5	2,17	10,0	+
6	1,80	25,3	+
7	1,74	27,9	++
8	1,32	45,3	++
9	1,32	45,3	++
10	1,20	50,2	++
11	0,90	60,2	++

Tableau 8

En présence de 0,01 g $\frac{0}{100}$ d'acide p-aminobenzoïque

Temps en heures	Glucose pour 1 000 cm ³	Glucose consommé %	Développement
0	2,41	—	—
1	2,41	0	— +
2	2,41	0	+
3	2,22	7,9	+
4	2,17	10,0	+
5	1,99	17,4	+
6	1,57	34,9	++
7	1,19	50,6	++
8	1,19	50,6	++
9	0,91	62,6	++
10	0,53	78,1	++
11	0,32	86,8	++

Tableau 9

En présence de 0,1 g $\frac{0}{100}$ d'acide p-aminobenzoïque

Temps en heures	Glucose pour 1 000 cm ³	Glucose consommé %	Développement
0	2,41	—	—
1	2,41	0	+
2	2,14	11,2	++
3	2,04	15,4	+++
4	0,66	72,6	+++
5	0,48	80,1	+++
6	0,36	85,1	+++
7	0,24	90,1	+++
8	0,16	93,4	+++
9	0,16	93,4	+++
10	0,10	95,9	+++
11	0,10	95,9	+++

Tableau 10

En présence de 0,25 g %₁₀₀ d'acide p-aminobenzoïque

Temps en heures	Glucose pour 1 000 cm ³	Glucose consommé %	Développement
0	2,41	—	—
1	2,41	0	+
2	2,10	12,9	++
3	1,93	19,9	+++
4	0,80	66,8	+++
5	0,61	74,7	+++
6	0,47	80,5	+++
7	0,41	83,0	+++
8	0,27	88,8	+++
9	0,21	91,3	+++
10	0,13	94,6	+++
11	0,10	95,9	+++

Tableau 11

En présence de 0,50 g %₁₀₀ d'acide p-aminobenzoïque

Temps en heures	Glucose pour 1 000 cm ³	Glucose consommé %	Développement
0	2,41	—	—
1	2,41	0	+
2	2,01	16,6	++
3	1,94	19,5	++
4	0,92	61,8	+++
5	0,79	67,2	+++
6	0,66	72,6	+++
7	0,61	74,7	+++
8	0,42	82,6	+++
9	0,31	87,1	+++
10	0,16	93,4	+++
11	0,13	94,7	+++

Tableau 12

En présence de 0,15 g %₁₀₀ d'acide p-aminobenzoïque

Temps en heures	Glucose pour 1 000 cm ³	Glucose consommé %	Développement
0	2,41	—	—
1	2,41	0	+
2	2,18	9,6	+
3	2,12	12,1	++
4	0,96	60,2	+++
5	0,82	66,0	+++
6	0,73	69,8	+++
7	0,69	71,4	+++
8	0,48	80,1	+++
9	0,43	82,2	+++
10	0,30	89,7	+++
11	0,15	93,8	+++

Tableau 13

En présence de 1 g %₀₀ d'acide *p*-aminobenzoïque

Temps en heures	Glucose pour 1 000 cm ³	Glucose consommé %	Développement
0	2,41	—	—
1	2,41	0	— +
2	2,20	8,7	+
3	2,20	8,7	++
4	0,96	60,2	+++
5	0,88	63,5	+++
6	0,76	68,5	+++
7	0,70	69,3	+++
8	0,47	80,5	+++
9	0,47	80,5	+++
10	0,30	87,6	+++
11	0,15	93,8	+++

Les diagrammes de la figure 2 ont été construits d'après les données inscrites dans les tableaux 6—13.

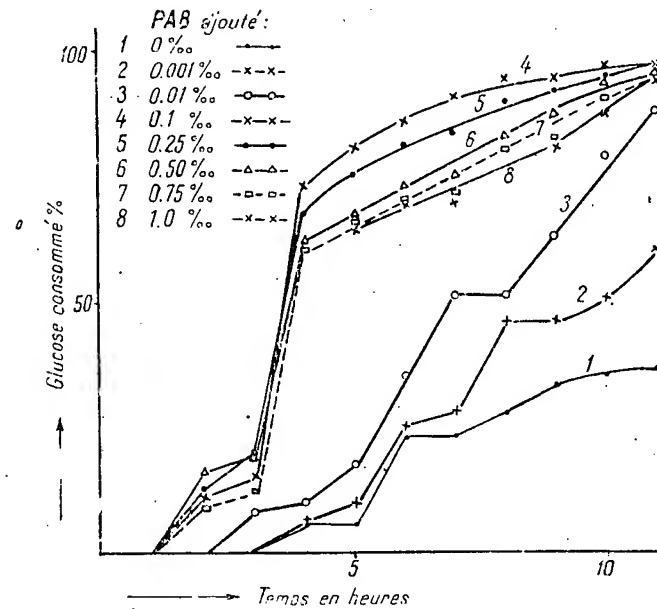


Fig. 2. — Milieu Truche épuisé et régénéré.

En comparant les résultats obtenus avec la souche n° 423 à ceux obtenus avec la souche n° 67 [1], on peut faire les constatations suivantes :

L'allure générale des courbes est à peu près la même pour les deux souches de streptocoque, mais on observe pourtant quelques différences quantitatives entre les deux souches.

Sur les milieux Truche frais, la souche n° 423 présente, dans l'absence d'acide *p*-aminobenzoïque, une consommation un peu plus lente du glucose que la souche n° 67, mais à mesure que la concentration de l'acide para-aminobenzoïque augmente, les différences entre les deux souches disparaissent et les courbes respectives deviennent à peu près superposables ; on observe même un faible avantage pour la souche n° 423. Sur les milieux Truche épuisés et régénérés, les courbes, dans l'absence d'acide para-aminobenzoïque, sont à peu près identiques pour les deux souches, mais à mesure que la concentration de l'acide augmente, on observe un avantage net en faveur de la souche n° 423, dans les premières heures consécutives à l'ensemencement.

On peut donc affirmer que, du point de vue de la consommation du glucose, les deux souches sont à peu près équivalentes, mais que la souche n° 423 est plus sensible à l'action favorisante de l'acide para-aminobenzoïque que la souche n° 67.

En général, les résultats obtenus avec le streptocoque n° 423 nous permettent de faire des constatations tout à fait analogues à celles déjà faites sur le streptocoque n° 67 [1], à savoir :

L'acide para-aminobenzoïque exerce une action nettement favorisante sur le développement du streptocoque tant dans des milieux frais qu'épuisés et régénérés.

En présence d'une quantité suffisante d'acide para-aminobenzoïque, l'action de cet acide sur le développement du streptocoque est plus intense dans un milieu épuisé et régénéré que dans un milieu frais (conformément aux données concernant les expériences à 0,1 g/100 et 1 g/100 d'acide, qui montrent une consommation supérieure dans les milieux épuisés et régénérés à celle observée dans les milieux frais).

Les recherches faites avec la souche n° 423, se rapportant à un domaine plus large de concentrations d'acide *p*-aminobenzoïque, montrent que l'action favorisante de l'acide augmente, en effet, avec sa concentration, mais seulement jusqu'à un certain point. L'optimum de son action est différent, selon que le milieu de culture a été frais ou épuisé au préalable et régénéré ensuite, par addition de glucose et correction du pH :

— pour le milieu frais, l'optimum de l'action de l'acide est situé à une concentration d'environ 0,01 g/100 ($= 7 \cdot 10^{-8}$ Mol/cm³) ;

— pour le milieu épuisé et régénéré, l'optimum est situé à une concentration d'environ 0,1 g/100 ($= 7 \cdot 10^{-7}$ Mol/cm³).

Dans le but de préciser si l'acide para-aminobenzoïque est métabolisé pendant le développement du streptocoque, nous avons entrepris une série de recherches visant à une appréciation plus ou moins quantitative de la concentration de l'acide resté dans le milieu, après la consommation du sucre. Nous avons procédé de la manière suivante :

Dans un milieu Truche frais, nous avons introduit 1 g⁰/₁₀₀ d'acide para-aminobenzoïque et nous avons déterminé la vitesse de la consommation du sucre pendant les premières 11 heures après l'ensemencement. Après la consommation complète du glucose (24 heures), le milieu était filtré sur Seitz EK et son pH ainsi que le contenu en glucose ramenés aux valeurs initiales. On ensemencait, après stérilisation, et on déterminait de nouveau la vitesse de la consommation du sucre. Nous avons répété la même opération plusieurs fois de suite jusqu'à ce que nous ayons obtenu une courbe superposable à celle correspondant à l'expérience faite sur milieu épuisé et régénéré dans l'absence d'acide *p*-aminobenzoïque (données du tableau 6). Nous avons dû faire dans ce but 9 cultures successives (c'est-à-dire 8 régénérations) sur le même milieu Truche qui contenait, lors de la première culture, 1 g⁰/₁₀₀ d'acide para-aminobenzoïque. Les résultats sont consignés dans le tableau 14.

Tableau 14

Cultures successives de streptocoque sur un milieu Truche, contenant 1 g⁰/₁₀₀ d'acide *p*-aminobenzoïque, régénéré, après chaque culture, par addition de glucose et correction du pH

Temps en heures	Glucose pour 1 000 cm ³	Glucose consommé %	Développe- ment
<i>I^{re} culture</i> (milieu frais + 1 g ⁰ / ₁₀₀ acide) d'après les données du tableau 5			
<i>II^e culture</i> (<i>I^{re}</i> régénération)			
0	2,40	—	—
1	2,40	0	—
2	2,20	8,3	— +
3	2,08	13,6	+
4	1,80	25,0	++
5	1,20	50,0	+++
6	0,80	66,7	+++
7	0,80	66,7	+++
8	0,60	75,0	+++
9	0,50	79,2	+++
10	0,26	89,2	+++
11	0,20	91,7	+++
<i>III^e culture</i> (<i>II^e</i> régénération)			
0	2,40	—	—
1	2,40	0	—
2	2,00	17,0	— +
3	1,50	37,5	+
4	1,30	45,8	++
5	0,88	63,3	+++
6	0,65	72,9	+++
7	0,65	72,9	+++
8	0,40	83,3	+++
9	0,30	87,5	+++
10	0,20	91,7	+++
11	0,15	93,8	+++

Suite du tableau 14

Temps en heures	Glucose pour 1 000 cm ³	Glucose consommé %	Développe- ment
<i>IV^e culture (III^e régénération)</i>			
0	2,40	—	—
1	2,20	8,3	+
2	2,04	15,0	++
3	1,98	17,5	++
4	0,60	75,0	+++
5	0,42	82,5	+++
6	0,30	87,5	+++
7	0,20	91,7	+++
8	0,20	91,7	+++
9	0,15	93,8	+++
10	0,10	95,8	+++
11	0,10	95,8	+++
<i>V^e culture (IV^e régénération)</i>			
0	2,40	—	—
1	2,20	8,3	+
2	2,10	12,5	++
3	2,00	16,7	++
4	0,98	59,2	++
5	0,70	70,8	+++
6	0,45	81,3	+++
7	0,30	87,5	+++
8	0,24	90,0	+++
9	0,24	90,0	+++
10	0,15	93,8	+++
11	0,15	93,8	+++
<i>V^e culture (V^e régénération)</i>			
0	2,40	—	—
1	2,40	0	+
2	2,20	8,3	+
3	2,20	8,3	+
4	2,10	12,5	++
5	1,80	25,0	++
6	1,40	41,7	++
7	0,98	59,2	+++
8	0,86	64,2	+++
9	0,64	73,3	+++
10	0,40	83,3	+++
11	0,30	87,5	+++
<i>VII^e culture (VI^e régénération)</i>			
0	2,40	—	—
1	2,40	0	—+
2	2,40	0	—+
3	2,26	5,8	+
4	2,26	5,8	+
5	2,20	8,3	+
6	1,84	23,3	+
7	1,40	41,7	+
8	1,20	50,0	++
9	1,10	54,2	++
10	0,70	70,8	++
11	0,50	79,2	++

Suite du tableau 14

Temps en heures	Glucose pour 1 000 cm ³	Glucose consommé %	Développe- ment
<i>VIII^e culture (VII^e régénération)</i>			
0	2,40	—	—
1	2,40	0	—
2	2,40	0	— +
3	2,30	4,2	— +
4	2,30	4,2	— +
5	2,20	8,3	— +
6	2,00	16,7	+
7	1,80	25,0	+
8	1,30	45,9	+
9	1,30	45,9	+ +
10	1,20	50,0	+ +
11	0,90	62,5	+ +
<i>IX^e culture (VIII^e régénération)</i>			
0	2,40	—	—
1	2,40	0	—
2	2,40	0	— +
3	2,40	0	— +
4	2,27	5,4	— +
5	2,27	5,4	— +
6	1,85	22,9	— +
7	1,85	22,9	— +
8	1,74	27,5	— +
9	1,61	32,9	— +
10	1,56	35,0	+
11	1,53	36,3	+

Nous avons construit les courbes de la figure 3 d'après les données inscrites dans le tableau 14.

L'examen des données du tableau 14 et des courbes de la figure 3 conduit à quelques constatations qui présentent un certain intérêt, parmi lesquelles nous relevons les suivantes :

Les courbes correspondant aux diverses cultures successives, quoique ayant une allure générale analogue, présentent entre elles d'importantes différences quantitatives. Les différences les plus accusées s'observent entre la 4^e et la 8^e heure après l'ensemencement. Afin de mieux mettre en évidence ces différences, nous avons construit le diagramme de la figure 4 où nous avons noté sur l'axe des ordonnées le glucose consommé % et sur l'axe des abscisses le numéro d'ordre de la culture respective. Le diagramme de la figure 4 met en évidence clairement la marche du phénomène : entre la première culture (faite sur milieu frais) et la seconde, on n'observe pas de différences appréciables ; à partir de la seconde culture, on constate une augmentation rapide de la vitesse de consommation du glucose, qui passe par un maximum bien marqué, correspondant à la IV^e culture ; les maxima les plus accusés se manifestent 4 à 8 heures après l'ensemencement.

98

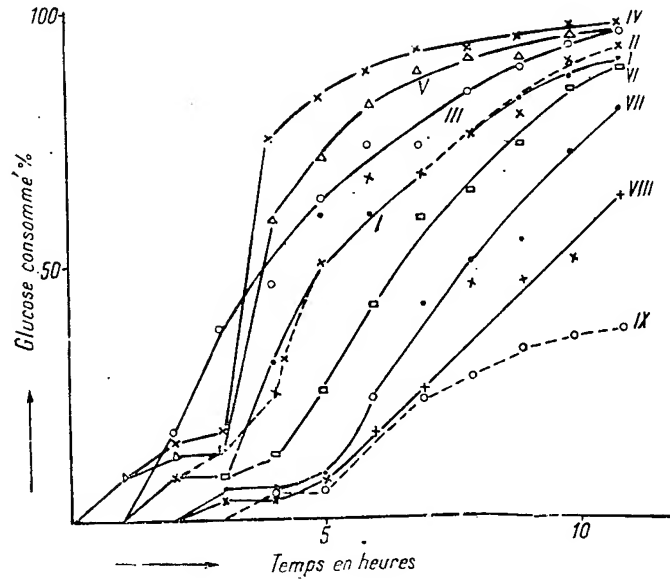


Fig. 3.— Cultures successives en présence de PAB, 1⁰/₁₀₀.

L é g e n d e

Après 2h. ■ Après 8h. ▨
Après 4h. ▩ Après 10h. ▪
Après 6h. ▫

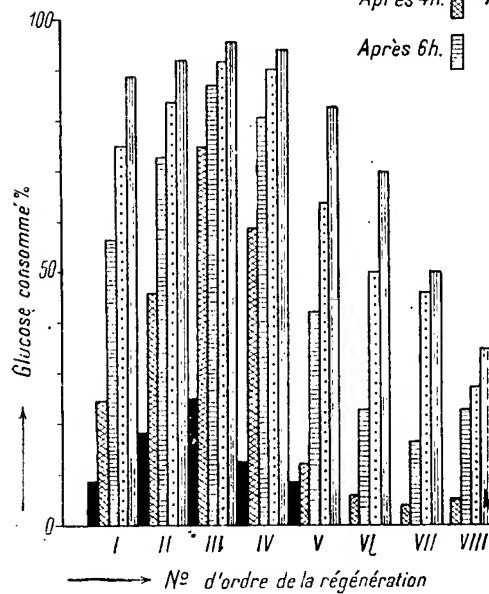


Fig. 4.— Cultures successives.

A partir de la VI^e culture, les courbes correspondantes sont situées au-dessous de la courbe qui correspond à la première culture et elles s'approchent de plus en plus de la courbe obtenue pour la culture en milieu épuisé et régénéré sans addition d'acide para-aminobenzoïque, celle-ci se confondant avec la courbe qui correspond à la IX^e culture (données du tableau 14).

La confrontation des diverses courbes obtenues dans nos recherches montre que la courbe correspondant à la IV^e culture se superpose à peu près à celle représentant la culture dans un milieu épuisé et régénéré en présence de 0,1 g ‰ d'acide para-aminobenzoïque (données du tableau 9), tandis que la courbe correspondant à la VIII^e culture se superpose à celle représentant la culture en présence de 0,001 g ‰ d'acide (données du tableau 7).

Quoique ces résultats n'aient pas une valeur quantitative rigoureuse, ils nous autorisent pourtant à faire quelques observations assez concluantes, à savoir :

L'acide para-aminobenzoïque disparaît du milieu de culture pendant le développement du streptocoque, c'est-à-dire qu'il est métabolisé par le micro-organisme, et perd son pouvoir vitaminique.

Il semble que la vitesse avec laquelle le streptocoque fait disparaître l'acide para-aminobenzoïque dépend de la concentration de ce dernier dans le milieu : sa consommation est d'autant plus rapide que sa concentration est plus élevée. En effet, dans les trois premières cultures, la concentration de l'acide diminue de 1 g à 0,1 g ‰ (c'est-à-dire de 0,9 g ‰), tandis que dans les quatre cultures ultérieures, la concentration de l'acide diminue seulement de 0,1 g à 0,001 g ‰ (c'est-à-dire de 0,099 g ‰). Cette grande variation du taux de l'acide para-aminobenzoïque métabolisé par gramme de glucose consommé peut être attribuée au rythme de développement du streptocoque qui est beaucoup plus rapide pendant les premières trois cultures que pendant les quatre cultures suivantes.

Enfin, on constate qu'il existe un optimum de concentration de l'acide para-aminobenzoïque favorisant le développement du streptocoque, optimum qui est situé à une concentration d'environ 0,1 g ‰ , résultat concordant, d'ailleurs, avec celui, déjà obtenu, dans les expériences faites sur les milieux épuisés et régénérés (fig. 2).

BIBLIOGRAPHIE

1. E. ANGELESCU, A. DIMBOVEANU, H. ROTH, C. NICOLAU, Bull. Sect. Sci. Acad. Roumaine, **28**, 95 (1945).
2. A. DIMBOVEANU, H. ROTH, E. ANGELESCU, Biochemische Zeitschrift, **316**, 215 (1944).

*Laboratoire de Chimie Organique de
l'Université « C. I. Parhon »
et
Institut de Sérologie « Dr I. Cantacuzino »
Bucarest*

Е. АНДЖЕЛЕСКУ
ЧЛЕН-КОРРЕСПОНДЕНТ АКАДЕМИИ РНР

и И. ДАВИДЕСКУ

КАПИЛЛЯРНЫЙ МЕТОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕЗОЛОВ

Настоящая работа имела целью установить точный и быстрый метод для количественного определения крезолов в разбавленных водных растворах.

Для исследования смещения равновесия на поверхностях систем мыло-крезол-вода являлось необходимым знать концентрацию различных компонентов в последовательных фазах определений.

Для разведений, применявшихся нами в системах, которые требовалось комбинировать в пропсциях, свойственных области образования коллоидальных мицелл, мы не нашли подходящих аналитических методов, которыми мы могли бы воспользоваться. Обычные химические методы не давали достаточно точных результатов и даже не были достаточно чувствительными для того, чтобы следить за изменяемыми нами изменениями.

Избегая таких операций, как выпаривание, сушка, перегонка или концентрация, и, следовательно, отказавшись от методов извлечения эфиром или перегонки с водяным паром, а также от методов нитрирования или бромирования, мы устранили источники ошибок, связанных с потерей вещества при этих методах.

Основываясь на капиллярных свойствах изомерных крезолов, у нас возникла идея использовать изменения поверхностной активности крезола, в зависимости от концентрации, как индикатор его количества в растворе. При титровании водного раствора крезола щелочью точка перегиба кривых поверхностного натяжения является отчетливой, и, следовательно, существует возможность капиллярного титрования, аналогичного кислотному или щелочному.

Ребиндер и Таубман [1] показали, что изменения поверхностного натяжения раствора паратолуидина, в зависимости от pH, выражаются кривой, подобной титрационным кривым. Основываясь на этом факте, Таубман [2] предложил «капиллярно-манометрический» метод измерения поверхностного натяжения, посредством максимального давления в пузырьках, для определения коэффициента распределения и растворимости толуидинов и крезолов. Утверждение Таубмана, согласно которому точка нейтрализации точно соответствует точке перегиба капиллярной кривой, не подтверждается нашими опытами.

Е. Анджелеску и Д. М. Попеску [3] изучали, хотя и не в аналитических целях, колебания поверхностного натяжения гидратов окисей щелочных металлов в присутствии возрастающих количеств ортокрезола и получили кривые в виде перевернутой буквы „S”. Из данных, полученных в результате этих изменений, Е. Анджелеску и Н. Мазилу [4] вычислили константы гидролиза крезолов, значения которых возрастают вместе с увеличением концентрации крезола. Обсуждая работы Таубмана [2], упустившего из виду, что точка стехиометрической эквивалентности не совпадает с точкой перегиба капиллярной кривой, Е. Анджелеску и Н. Мазилу [4] констатируют, что точка, в которой количество крезола соответствует со стехиометрической точки зрения концентрации щелочи (гидроокиси), тем дальше отстоит от точки перегиба капиллярной кривой, чем выше концентрация щелочи. Таким образом, они приходят к заключению, что капиллярное титрование крезола щелочью может дать положительные результаты лишь при очень больших разведениях.

Следовательно, для выработки точного и легко применимого аналитического метода должны были быть разрешены следующие проблемы:

- а) установление факторов, которые позволяют вычислить концентрации крезола, имея в виду, что стехиометрический коэффициент эквивалентности не приводит к точным результатам;
- б) установление пределов концентраций, в которых может применяться метод капиллярного титрования, предложенный нами;
- в) установление простого и точного метода работы, который давал бы возможность быстрого использования результатов.

ТИТРОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КРЕЗОЛА, ОСНОВАННОЕ НА ИЗМЕНЕНИИ ИХ ПОВЕРХНОСТНОЙ КАПИЛЛЯРНОЙ АКТИВНОСТИ

Водные растворы крезола титровались раствором 0,1n NaOH; поверхностное натяжение измерялось сталагмометром; определения производились при комнатной температуре.

Кривая капиллярного титрования крезолов посредством NaOH

Во всех изученных случаях процесс происходил одинаково. В таблице 1 приводится капиллярное титрование 20 мл водного раствора орто-крезола 1,10%. После добавления первых мл раствора щелочи

поверхностное натяжение быстро возрастает, затем наклон кривой, показывающей изменения поверхностного натяжения в зависимости от количества добавляемой щелочи, уменьшается, а начиная с 20 мл значение поверхностного натяжения остается постоянным, сколько бы щелочи ни добавлялось.

Таблица 1

Капиллярное титрование 20 мл раствора
орто-крезола 1,10%; темп. около 20°C

0,1 н NaOH мл	Число капель N	$\sigma_{\text{относит.}}$ $N_{\text{H}_2\text{O}}/N$	σ дин/см $\sigma_{\text{относит.}} \sigma_{\text{H}_2\text{O}}$	$N_0 - N$ капли
0	78,5	0,694	50,52	0
2	75	0,726	52,85	3,5
3	73,5	0,741	53,94	5
5	70	0,778	56,64	8,5
6	68,5	0,795	57,88	10
8	66,5	0,819	59,62	12
10	63	0,865	62,97	15,5
13	59,5	0,915	66,61	19
15	57,5	0,947	68,94	21
18	55,5	0,981	71,42	23
20	54,75	0,995	72,44	23,75
23	54,5	1	72,80	24
25	54,5	1	72,80	24
30	54,5	1	72,80	24
35	54,5	1	72,80	24

Имея в виду, что изменение поверхностного натяжения пропорционально изменению числа капель из градуированного резервуара сталагмометра, мы представили на рис. 1 график изменения числа капель $N_0 - N$, то есть разности между начальным числом капель раствора крезоло без щелочи и числом капель после добавления соответствующего количества щелочи, в зависимости от количества мл добавленной щелочи.

Полученная кривая состоит из трех частей: первая часть АВ показывает линейное возрастание поверхностного натяжения при возрастании концентрации щелочи; последняя часть CD, также прямолинейная и постоянная по значению, параллельна оси абсцисс; число капель, соответствующее этой части, выражается сталагмометрической константой для данной температуры; промежуточная часть кривой BC представляет собой кривую сопряжения между двумя вышеуказанными ступенями АВ и CD.

Каждущаяся точка эквивалентности получается проектированием на ось абсцисс точки пересечения касательной к началу кривой с линией, параллельной оси абсцисс, определяемой постоянным значением конечных измерений.

Метод работы

Некоторое количество, обычно 20 мл, водного раствора крезоло, вводят в стакан Берцелиуса; над ним устанавливают сталагмометр Траубе и бюретку с раствором 0,1n NaOH. Определяют количество капель из градуированного резервуара сталагмометра как для начального раствора, так и после добавления каждого мл щелочи в стакан. Достаточно нескольких определений; после добавления максимум 7 мл щелочи операция является законченной.

Результаты представляются графически. На миллиметровой бумаге проводят линию, параллельную оси абсцисс, соответствующую значению:

$$N_0 - N_{\text{конечн.}}$$

где N_0 — число капель раствора крезоло без добавки щелочи, а $N_{\text{конечн.}}$ — сталагмометрическая константа при температуре около 20°C. Если откладывать на оси абсцисс число мл добавленной щелочи, а на оси ординат разность числа капель $N_0 - N$, то точки, полученные при первых нескольких измерениях, располагаются на прямой, пересечение которой с линией, параллельной оси абсцисс, соответствует числу мл щелочи, кажущихся эквивалентными количеству крезоло в растворе.

Вся операция, включая расчеты, длится не более 15 минут.

Установление эмпирических факторов

Полученные нами результаты показывают, что, оперируя с растворами крезоло известной концентрации, стехиометрические расчеты дают меньшие значения, чем действительные; это явление (кстати) уже предусматривалось в выводах ранее упомянутых работ [4].

Мы предприняли ряд систематических определений для каждого из изомеров крезоло в отдельности, исследуя растворы с концентрациями от 0,20% до 2%. Пользуясь растворами с известной концентрацией, приготовленными при помощи пипетки Бекмана из крезолов *p. a.* фирмы „Мерк” и из дважды перегнанной воды, мы вычислили для каждой концентрации эмпирический фактор, который, при замене им молекулярного веса крезоло = 108,06, приводит к точным результатам в проведенных определениях.

В таблице 2 представлены некоторые результаты из этого ряда определений; графики на рис. 2 представляют кривые изменения эмпирических факторов, вычисленных для каждого изомера в отдельности, в зависимости от начальной концентрации крезоло.

Из анализа полученных данных вытекает следующее:

— Кривые сохраняют на двух участках постоянство эмпирического фактора:

а) Первый участок очень больших разведений ясно выражен у орто-крезола, у которого он находится в пределах концентраций от 0 до 0,7%; у мета-крезола этот первый участок постоянства фактора более ограничен и соответствует концентрациям от 0 до 0,35%; у пара-крезола участок постоянства фактора мало заметен.

Для орто- и мета-крезола значение вычисленного фактора для первого участка кривой, где он постоянен, совпадает с молекулярным весом крезолы = 108,06.

Таблица 2

Факторы для изомерных крезолов в зависимости от начальной концентрации крезолы 20°C

Начальная концентрация крезолы %	Фактор, определяемый эмпирически		
	орто	мета	пара
0,20	108	108	115
0,30	108	108	114,8
0,45	108	110	115,5
0,50	108	110	116
0,70	109	118	124
0,90	118	126	132
1,00	122	128	136
1,10	128	131	138
1,20	132	135	144
1,30	132	135	146
1,40	132	135	147
1,50	132	135	147
1,60	132	135	147
1,70	132	135	147
1,80	132	135	147

б) Участок полного постоянства фактора для всех крезолов находится между концентрацией 1,2% и пределом растворимости крезолов.

Эмпирический фактор, вычисленный для участка его постоянства, имеет для различных изомеров следующие значения:

орто	мета	пара
132	135	147

Значение эмпирически вычисленных факторов возрастает в порядке орто-мета-пара. Между обоими участками его постоянства изменение вычисленного эмпирического фактора является линейным.

Область применения метода капиллярного титрования

Из анализа кривых, представляющих изменения эмпирических факторов, в зависимости от концентрации крезолы в исследуемом растворе, следует, что:

— Метод капиллярного титрования может применяться с точными результатами для всех трех изомеров в растворах с концентрацией

крезола свыше 1,2%, если вычислять результаты с помощью установленных нами для каждого изомера эмпирических факторов.

— Метод капиллярного титрования может применяться с точными результатами для растворов орто- и мета-крезола при очень большом разбавлении, в пределах для орто-крезола между 0 и 0,7% и для мета-крезола между 0 и 0,35%; результаты вычисляются при помощи стехиометрического фактора крезоло.

При очень разведенных растворах пара-крезола, с концентрацией от 0 до 0,5%, метод капиллярного титрования может дать указания лишь относительно порядка концентрации, при условии применения эмпирически вычисленного фактора = 115.

— Для промежуточных участков, находящихся вне пределов вышеупомянутых концентраций, можно применять два следующих метода:

а) Разбавление исследуемого раствора, до приведения его в зону постоянства стехиометрического фактора.

б) Предварительное построение показательной кривой для применяемого сталагмометра, по которой можно определить графически кажущуюся концентрацию исследуемого раствора, по начальному числу капель.

Зная кажущуюся концентрацию, можно найти на кривой, показывающей изменение фактора в зависимости от концентрации крезоло, значение фактора, при помощи которого надо вычислить результаты точных определений.

При проведении анализов, для которых не имеется никаких предварительных указаний относительно пределов концентраций для присутствующего крезоло, необходимо построение показательной кривой сталагмометра, которая позволяла бы выводить приблизительную концентрацию крезоло из начального числа капель.

После предварительного ориентировочного определения, из которого выясняется область концентрации исследуемого раствора, а следовательно, и фактор, необходимый для расчета, производится капиллярное титрование, дающее точный результат.

Экспериментальные данные и точность метода

В таблицах 3 и 4 приведены экспериментальные данные, полученные при капиллярном титровании известного количества орто-крезола, при концентрациях ниже 0,7% и мета-крезола при концентрации ниже 0,35%. Результаты вычислялись с помощью стехиометрического фактора крезоло.

В таблицах 5—7 сведены экспериментальные данные, полученные при капиллярном титровании известного количества орто-, мета- и пара-крезола, при концентрации свыше 1,2%. Результаты вычислялись, с одной стороны, при помощи стехиометрического фактора крезоло, а с другой стороны — при помощи эмпирических факторов, установленных нами для каждого изомера.

Таблица 3

Капиллярное титрование орто-крезола
концентрация $< 0,7\%$

№№ пп	Навеска крезола г %	Вычис- лено при $F = 108$	Погрешность	
			г	%
1	0,060	0,060	0	0
2	0,068	0,069	+ 0,001	1,4
3	0,073	0,072	- 0,001	1,3
4	0,120	0,120	0	0
5	0,160	0,158	- 0,002	1,2
6	0,184	0,184	0	0
7	0,210	0,212	+ 0,002	0,9
8	0,284	0,283	- 0,001	0,3
9	0,326	0,326	0	0
10	0,450	0,452	+ 0,002	0,4
11	0,462	0,462	0	0
12	0,486	0,488	+ 0,002	0,4
13	0,512	0,508	- 0,004	0,7

Таблица 4

Капиллярное титрование мета-крезола
концентрация $< 0,35\%$

№№ пп	Навеска крезола г %	Вычис- лено при $F = 108$	Погрешность	
			г	%
1	0,082	0,082	0	0
2	0,086	0,086	0	0
3	0,094	0,093	- 0,001	1,0
4	0,182	0,180	- 0,002	1,0
5	0,205	0,205	0	0
6	0,224	0,225	+ 0,001	0,4
7	0,226	0,234	- 0,002	0,8
8	0,244	0,244	0	0
9	0,253	0,254	+ 0,001	0,4
10	0,265	0,268	+ 0,003	1,1
11	0,282	0,283	+ 0,001	0,3
12	0,296	0,294	- 0,002	0,7

Таблица 5

Капиллярное титрование орто-крезола концентрация > 1,2%

№№ пп	Навеска крезола г	Определение крезолы					
		F = 108			F = 132		
		Вычислено г %	Погрешность		Вычислено г %	Погрешность	
			г	%		г	%
1	1,250	1,05	— 0,20	16	1,25	0	0
2	1,280	1,10	— 0,18	14	1,29	+ 0,01	0,7
3	1,310	1,10	— 0,21	16	1,31	0	0
4	1,330	1,11	— 0,22	16	1,32	— 0,01	0,7
5	1,340	1,16	— 0,18	13	1,34	0	0
6	1,405	1,22	— 0,18	12	1,40	0	0
7	1,410	1,24	— 0,17	12	1,42	+ 0,01	0,7
8	1,480	1,32	— 0,16	10	1,47	— 0,01	0,6
9	1,500	1,31	— 0,19	12	1,50	0	0
10	1,650	1,44	— 0,21	12	1,65	0	0
11	1,720	1,52	— 0,20	11	1,71	— 0,01	0,5
12	1,780	1,56	— 0,22	12	1,79	+ 0,01	0,5
13	1,830	1,59	— 0,24	13	1,82	— 0,01	0,5
14	1,950	1,71	— 0,24	12	1,95	0	0
15	2,320	2,04	— 0,28	12	2,31	— 0,01	0,4

Таблица 6

Капиллярное титрование мета-крезола концентрация > 1,2%

№№ пп	Навеска крезола г %	Определение крезолы					
		F = 108			F = 135		
		Вычислено г %	Погрешность		Вычислено г %	Погрешность	
			г	%		г	%
1	1,210	1,01	— 0,20	16	1,21	0	0
2	1,230	1,00	— 0,23	18	1,23	0	0
3	1,250	1,00	— 0,25	20	1,24	— 0,01	0,8
4	1,280	1,02	— 0,26	20	1,29	+ 0,01	0,7
5	1,310	1,10	— 0,21	19	1,30	— 0,01	0,7
6	1,340	1,12	— 0,22	16	1,33	— 0,01	0,7
7	1,420	1,18	— 0,24	16	1,42	0	0
8	1,460	1,21	— 0,25	17	1,46	0	0
9	1,462	1,21	— 0,25	17	1,46	0	0
10	1,480	1,26	— 0,22	14	1,47	— 0,01	0,6
11	1,510	1,28	— 0,23	15	1,50	— 0,01	0,6
12	1,530	1,30	— 0,23	15	1,52	— 0,01	0,6
13	1,620	1,35	— 0,27	16	1,61	— 0,01	0,6
14	1,750	1,42	— 0,33	18	1,74	— 0,01	0,5

Таблица 7

Капиллярное титрование пара-крезола концентрация > 1,2%

№№ пп	Навеска крезола г %	Определение крезолы					
		F = 108			F = 147		
		Вычислено г %	Погрешность		Вычислено г %	Погрешность	
			г	%		г	%
1	1,120	0,92	- 0,20	17	1,12	0	0
2	1,180	0,96	- 0,22	18	1,18	0	0
3	1,210	1,02	- 0,19	15	1,22	+ 0,01	0,8
4	1,230	1,01	- 0,22	17	1,24	+ 0,01	0,8
5	1,250	1,00	- 0,25	20	1,24	- 0,01	0,8
6	1,260	1,00	- 0,26	20	1,26	0	0
7	1,265	1,02	- 0,24	18	1,27	+ 0,01	0,7
8	1,283	1,02	- 0,26	20	1,29	+ 0,01	0,7
9	1,288	1,03	- 0,26	20	1,28	- 0,01	0,7
10	1,320	1,07	- 0,25	18	1,31	- 0,01	0,7
11	1,340	1,09	- 0,25	18	1,34	0	0
12	1,350	1,09	- 0,26	19	1,36	+ 0,01	0,7
13	1,140	1,14	- 0,27	19	1,41	0	0
14	1,480	1,18	- 0,30	20	1,47	- 0,01	0,6
15	1,520	1,21	- 0,31	20	1,52	0	0
16	1,630	1,32	- 0,31	19	1,64	+ 0,01	0,6

Как видно, во всех случаях применение стехиометрического фактора приводит к заниженным результатам; разность составляет в среднем 20%, в некоторых же случаях достигает 32%.

Напротив, результаты, вычисленные при помощи эмпирически установленных нами факторов, показывают, что величина погрешностей находится в пределах, допустимых для аналитических методов, не превышающих 0,8%.

ОБЪЯСНЕНИЕ МЕТОДА ТИТРОВАНИЯ И ПОВЕРХНОСТНАЯ СТРУКТУРА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КРЕЗОЛА

Изучая метод капиллярного титрования изомерных крезолов, мы стремились дать теоретическое объяснение различным обнаруженным явлениям, а именно: вида кривой капиллярного титрования, сдвига точки эквивалентности, необходимости эмпирических факторов для расчета, возрастания значения эмпирических факторов в зависимости от позиции изомера в порядке орто-, мета- и пара-положений радикалов и, наконец, изменения значения эмпирических факторов в зависимости от начальной концентрации крезолы (это изменение имеет две характерные ступени постоянства факторов). При этом мы пришли к некоторым заключениям относительно структуры поверхностного слоя водных растворов крезолы.

Кривая капиллярного титрования

При титровании водного раствора крезоло едким натром происходит химическая реакция между поверхностноактивным веществом и поверхностнонеактивным электролитом. Так как снижение поверхностного натяжения зависит только от концентрации поверхностноактивного вещества и так как при происходящей реакции часть поверхностноактивных молекул переходит в поверхностнонеактивные соединения, в данном случае в крезолат натрия, поверхностная актив-

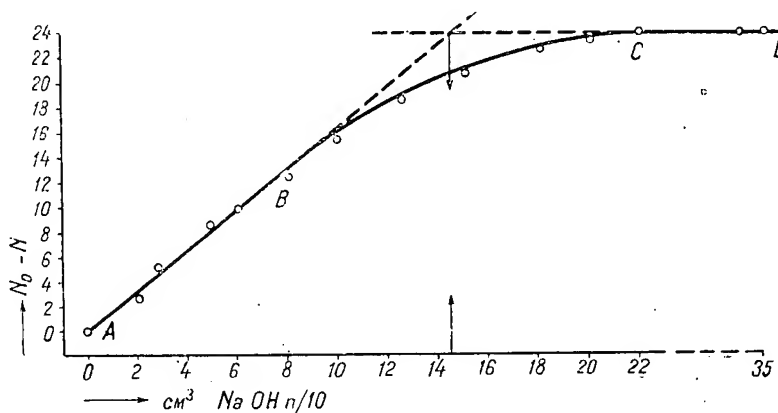


Рис. 1. — Капиллярное определение содержания крезола.

ность изучаемого раствора снижается пропорционально количеству приливаемой щелочи. Участок АВ титрационной кривой (рис. 1) изображает линейное возрастание поверхностного натяжения вследствие исчезновения молекул свободного крезола, соединяющихся со щелочью.

Однако при добавлении раствора едкого натра исследуемый раствор разжижается; по мере того, как продвигается титрование, снижение поверхностной активности при каждом добавляемом мл щелочи становится менее заметным. Кроме того, происходит гидролиз молекул крезолата натрия; так как в поверхностном слое адсорбируются недиссоциированные молекулы крезола, гидролитическое равновесие на поверхности резко выражено, чем в массе раствора, что вызывает усиленный гидролиз. Молекулы крезола, освобождающиеся при гидролизе, а также возрастающее разбавление исследуемого раствора вызывают все более заметное уменьшение наклона кривой поверхностного натяжения; это уменьшение наклона выражается кривой сопряжения ВС (рис. 1).

В тот момент, когда все молекулы крезола прореагируют со щелочью, превратившись в крезолат натрия, исчезают поверхностноактивные частицы, влияющие на поверхностное натяжение, которое уже больше не меняется при новой добавке щелочи, сохраняя посто-

янное значение, равное константе сталагмометра при данной температуре. Эта часть титрования представлена на графике (рис. 1) прямой CD, параллельной оси абсцисс.

Сдвиг точки эквивалентности

Точка перегиба кривой капиллярного титрования (рис. 1) смещена по отношению к точке, соответствующей стехиометрической эквивалентности едкого натра и крезоло в растворе. Следовательно, на поверхности крезолы ведут себя, как если бы они имели больший молекулярный вес, чем в действительности.

Таким образом, равновесие реакции в поверхностном слое не является тождественным с равновесием реакций, происходящих в массе раствора. В самом деле, в поверхностном слое адсорбируются преимущественно целые молекулы крезоло, являющиеся поверхностно-активными. Соответствующие ионы, будучи поверхностно-неактивными, находятся большей частью внутри раствора. В исследуемом растворе единственными поверхностно-активными частицами являются молекулы крезоло; молекулы крезолата натрия, гидроксид натрия и воды являются поверхностно-неактивными, так же, как и ионы. В действительности влияние этих последних на поверхностное натяжение не исключается совершенно, но их незначительное действие еще больше уменьшается вследствие того, что в растворе находятся также поверхностно-активные молекулы крезоло, которые, скопясь у поверхности, замещают поверхностно-неактивные частицы.

Косвенное влияние мог бы иметь ион натрия, который сильно гидратируется, удерживая часть молекул воды, которые, таким образом, не служат больше в качестве растворителя; вследствие извлечения воды из раствора при гидратации ионов натрия увеличивается концентрация раствора. Мы полагаем все же, что эффект такого рода не может быть значительным, так как ионы натрия менее сконцентрированы на поверхности, чем внутри раствора, ввиду того, что они повышают поверхностное натяжение.

Из того факта, что ионы и прочие молекулы, находящиеся в растворе, не имеют ясно выраженного влияния на поверхностную активность, явствует, что только крезол может снижать поверхностное натяжение, когда на основании соображений о стехиометрической эквивалентности поверхностное натяжение должно было бы быть повышенным, соответствуя полной нейтрализации. Так как после нейтрализации поверхностно-активные частицы, а именно молекулы свободного крезоло, могут появляться лишь вследствие гидролиза, наше предположение относительно усиленного гидролиза крезолата натрия на поверхности подтверждается экспериментальными данными.

Возрастание значения эмпирических факторов в порядке орто-мета-пара. Вышеописанные явления имеют место на поверхности, не завися от внутренней концентрации крезоло, а лишь от поверхностной. Таким образом, по мере увеличения поверхностной активности

различных изомеров, становится все более заметным и описанное явление, так как становится заметнее усиление гидролиза. Тому же объему щелочи будет соответствовать, с точки зрения капиллярной эквивалентности, все большее количество крезолов, по мере увеличения капиллярной активности соответствующего изомера. Так как крезол ведет себя при капиллярном титровании так, как если бы он имел больший молекулярный вес, чем в действительности, этот кажущийся молекулярный вес должен возрастать в таком же порядке, как и поверхностная активность крезолов, то есть в порядке орто-мета-пара. Действительно, эмпирические факторы, вычисленные нами для капиллярного титрования трех данных изомеров, возрастают в порядке орто-мета-пара.

Структура поверхности в водных растворах крезолов

Отчетливая разница в поверхностной активности водных растворов трех изомеров крезолов, очевидно, обусловлена положением гидроксильной, то есть гидрофильной полярной группы, которая стремится притянуться к воде. Связь, которая стремится образоваться, вероятно, посредством водородных мостиков, между гидроксильной группой крезолов и водой, чрезвычайно чувствительна к соответствующим межмолекулярным расстояниям. Притяжение между полярной молекулой поверхностного слоя и молекулой воды, служащей подкладкой, обратно пропорционально третьей степени расстояния, разделяющего молекулы, и прямо пропорционально косинусу угла диполей (5). Дипольные моменты крезолов также возрастают в порядке орто-мета-пара.

Дипольный момент $\times 10^{18}$

Автор	орто- крезол	мета- крезол	пара- крезол
Донле, Геркенс [6]	1,41	1,54	1,57
Дж. У. Уильямс [7]	1,44	1,60	1,61
К. П. Смитс, С. О. Морган [8]	1,57	1,75	1,81

Вышеуказанные данные, отражающие, с одной стороны, сродство по отношению к воде гидроксильной группы в различных ее структурных положениях, а с другой стороны, разницу в величине дипольных моментов, имеющих решающее влияние на молекулярную ориентировку, привели нас к следующим соображениям относительно поверхностной структуры водных растворов крезолов.

Асимметричность поверхностного поля сил данных растворов обусловлена отношением значений энергии сцепления и энергии адгезии; эта асимметричность происходит от разницы между энергией адгезии крезолов по отношению к воде, определяемой их полярными группами,

и между энергией сцепления поверхностноактивного вещества, определяемой неполярными группами молекул.

Что касается сил сцепления, возможно, что молекулы образуют агрегаты с конечным равновесным значением, так называемые „циботактические” группы, если речь идет о дипольных молекулах, с ориентировкой, обусловленной анизотропией граничной двухмерной зоны. Далее надо взять в соображение и тот факт, что дипольные моменты адсорбированных водой веществ возрастают вследствие ориентирования диполей воды под ними. Изменения сил сцепления у трех данных изомеров, обусловленные значениями соответствующих дипольных моментов, влияют, таким образом, на расположение крезолов на поверхности.

Ориентирование молекул крезолов определяется строением изомера. Так, например, пара-крезол имеет наиболее подходящее строение для ориентирования бензольного ядра перпендикулярно к поверхности, с метильной гидрофобной группой на наибольшем расстоянии от гидрофильного гидроксильного. В случае орто- и мета-крезолов их специфическое строение приводит к стерическим помехам. Пара сил, порождаемая гидрофильной тенденцией гидроксильной и гидрофобной тенденцией метила, не может ориентировать бензольное ядро перпендикулярно к поверхности раствора, а заставляет его принять наклонное положение, под некоторым углом для мета-изомера и еще большим углом наклона для орто-изомера.

По этой причине, при равных концентрациях на поверхности будет находиться меньше частиц в случае мета-крезола, чем в случае пара-крезола, а в случае орто-крезола число частиц будет еще меньше. Это объясняет, почему пара-крезол имеет наибольшую поверхностную активность в ряду трех исследуемых изомеров. Будучи наиболее поверхностноактивным, он больше всего усиливает гидролиз крезолата натрия на поверхности; таким образом, является логичным, что эмпирический фактор, вычисленный для пара-крезола, должен иметь наиболее высокое значение. По всем этим свойствам орто-крезол является полной противоположностью пара-крезолу, а мета-крезол занимает промежуточное положение между орто- и пара-крезолом.

Надо еще упомянуть тот факт, что поверхностный слой может быть толще одной молекулы; ориентирование диполей может происходить и на определенном расстоянии от поверхности. Во всяком случае, как показал Баррер [9], если число молекул ориентировочного слоя превышает три, тогда свойства, зависящие от межмолекулярных сил, приближаются к таковым же в массе жидкости.

Имея в виду, что в изученных нами системах поверхностные свойства заметно отличаются от таковых же внутри раствора, как это показывает факт наступления усиленного гидролиза, и что, с другой стороны, ориентирование диполей крезолов на поверхности сильно выражено и существует вероятность образования циботактических агрегатов, можно заключить, что в среднем поверхностный слой имеет толщину 1—2 молекул.

**Изменение значения эмпирических факторов в зависимости
от начальной концентрации крезоло**

Характерным для формы кривой изменения эмпирических факторов в зависимости от начальной концентрации растворов крезоло является существование двух отдельных отчетливых и постоянных ступеней, связанных между собой прямой линией; первая ступень соответствует очень большим разбавлениям и равна по величине стехио-

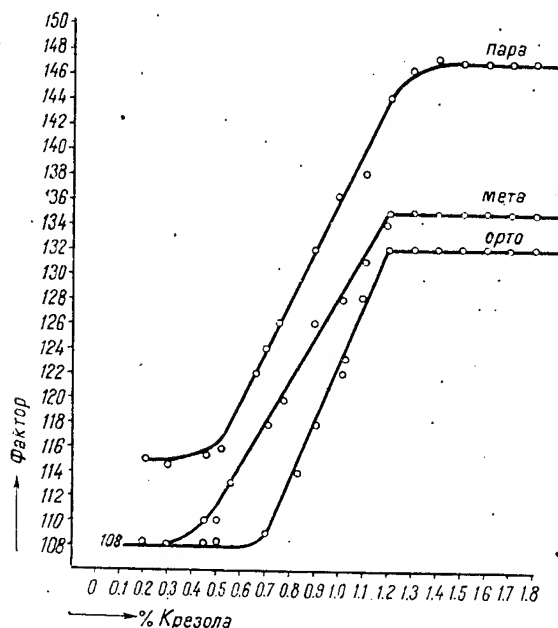


Рис. 2. — Экспериментальный фактор для трех изомеров крезоло.

метрическому фактору крезолов; вторая ступень соответствует концентрациям, выше 1,2%, и остается постоянной до предела растворимости крезолов; значение ее выражается эмпирическим фактором соответствующего изомера и возрастает в порядке орто-мета-пара (рис. 2).

Объяснение этих двух ступеней может быть различным:

1. Вид рассматриваемой кривой схож с кривыми определенных химических соединений. Следовательно, можно было бы предположить, что крезол со щелочью образуют *два химических соединения в двух определенных пропорциях*, различных в зависимости от начальной концентрации крезоло, с участием сопряжения, соответствующим различным пропорциям этих двух соединений. Во всяком случае, под образованием соединений в различных пропорциях не нужно понимать образование моно- и ди-крезолатов в смысле стехиометрических соединений, а скорее надо допустить молекулярные дипольные ассоциации, различные для каждого изомера, в зависимости от соответ-

ствующего дипольного момента, в случае больших концентраций. Все же это предположение не представляется вероятным, так как диссоцированный гидрат окиси натрия уже не может ориентироваться.

2. Можно было бы приписать вышеуказанные две ступени изменению константы диссоциации крезолов в зависимости от концентрации; два значения константы диссоциации должны были бы оставаться постоянными в более широких пределах концентрации, образуя две указанные ступени, связанные между собой линейным изменением. Хотя Е. Анджелеску и Н. Мазилу и показали (4), что значение константы диссоциации изменяется вместе с концентрацией крезола, все же данное объяснение представляется мало вероятным, так как не выясняет, почему значение остается постоянным в известных пределах концентрации. В действительности вблизи точки эквивалентности концентрации крезолов почти одинаковы, приближаясь к нулю; следовательно, надо было бы допустить, что значение константы диссоциации изменяется в зависимости от количества крезолата, образовавшегося при нейтрализации.

3. Можно было бы допустить, что самым вероятным является факт, что *изомерные крезолы имеют поверхностную активность, изменяющуюся в зависимости от их концентрации* или, соответственно, от концентрации образовавшегося электролита-крезолата натрия. Таким образом, получался бы некоторый сдвиг точки капиллярной эквивалентности вследствие изменения интенсивности поверхностной активности.

Механизм изменения поверхностной активности в зависимости от концентрации может быть, в свою очередь, объяснен различным образом.

а) *Различная сольватация крезола* в растворе крезолата могла бы объяснить изменение поверхностной активности. Это изменение сольватации должно быть связано с большими изменениями растворимости. Но определения растворимости орто-крезола в растворах едкого натра различной концентрации, опубликованные Е. Анджелеску и Д. М. Попеску [3], показывают линейные изменения до концентрации 1 н едкого натра; лишь начиная с этого момента отмечается резкое возрастание растворимости. На участке быстрого роста растворимости можно было бы предполагать заметное возрастание сольватации, но до концентрации 1 н заметная сольватация мало вероятна. Растворы, исследовавшиеся в данной работе, имели концентрацию меньше чем 1 н, и, следовательно, предположение о различной сольватации крезола не может служить объяснением наблюдавшихся явлений.

б) *Различный наклон бензольного ядра* в зависимости от концентрации может служить причиной различной капиллярной активности. Можно предполагать, что на протяжении соответствующей кривой поверхностный слой находится под влиянием двух категорий явно различных условий, между которыми существует непрерывный переход. Эти две категории условий создают две возможности различной ориентации молекул крезола, что приводит, в свою очередь, к двум поверхностным активностям и, следовательно, к двум различным факторам капиллярной эквивалентности.

При очень малых концентрациях крезоло большая часть молекул диссоциирует, переходя в поверхностнонеактивные ионы; остается лишь немного цельных поверхностноактивных молекул, которые имеют достаточно места для того, чтобы расположиться на воде с бензольным ядром, параллельным к поверхности. Сцепление происходит при помощи гидроксильной группы и двойных связей. Так как начальные концентрации крезоло незначительны, крезолат, образующийся при титровании, не присутствует в достаточном количестве для того, чтобы продукты его гидролиза влияли заметно на точку капиллярной эквивалентности, которая совпадает с точкой стехиометрической эквивалентности.

Эти соображения имеют силу для орто-крезоло до концентрации 0,5%; при мета-крезоле появляются структурные помехи из-за более отдаленного положения метильной группы по отношению к гидроксигруппе, и вышеуказанные соображения действительны лишь для концентраций до 0,3%. Наконец, для пара-крезоло положение совсем другое. Дипольный момент больше чем в случае орто- и мета-изомеров, а гидрофобная тенденция метильной группы, находящейся на наибольшем расстоянии от сцепленного с водой гидроксила, меняет отношение пары сил, определяющей ориентацию молекулы. У пара-крезоло бензольное ядро не лежит на воде при малых его концентрациях, как это бывает в случае орто- и мета-крезоло; ядро притяннуто кверху метильной группой и стоит наклонно к поверхности. Ввиду этого на единицу поверхности приходится больше молекул пара-крезоло, чем орто- или мета-крезоло, а поверхностная активность его больше. При титровании, по мере образования пара-крезолата, молекулы, освобождаясь при гидролизе, накапливаются на поверхности в больших количествах, усиливая в известной мере поверхностный гидролиз. В результате, при пара-крезоле, капиллярная эквивалентность не совпадает со стехиометрической эквивалентностью даже при очень больших разбавлениях.

По мере того, как возрастает начальная концентрация орто- мета- или пара-крезоло, все большее количество молекул крезоло должно приходиться на единицу поверхности раствора. Молекулы приближаются все больше друг к другу, и бензольное ядро поднимается все выше и выше над поверхностью воды, сохраняя все же различный наклон, в зависимости от природы изомера. Поверхностная активность, а следовательно, и усиленный гидролиз на поверхности, вместе с эмпирическим фактором капиллярной эквивалентности, возрастают одновременно с начальной концентрацией крезоло.

Приблизительно при начальной концентрации крезоло, равной 1,2%, достигается критическая точка. В данной системе, образованной крезольной подкладкой, наклон бензольного ядра достигает известной предельной величины, различной для каждого изомера, которая остается постоянной, как бы ни возрастала дальше концентрация крезоло.

Таким образом объясняется существование ступеней на кривой, которые представляют изменение фактора капиллярной эквивалент-

ности при изменении начальной концентрации крезоло; гипотеза о двух различных расположениях молекул на поверхности, обуславливающих различное поведение поверхностного слоя, представляет аналогию с состояниями „газовой пленки” и „жидкостной пленки” из адсорбированных на поверхности веществ.

ВЫВОДЫ

— Разработан точный и быстрый метод определения трех изомерных крезолов в водном растворе посредством титрования едким натром, с использованием в качестве индикатора изменения поверхностного натяжения, определяемого сталагмометром.

— Вид кривой капиллярного титрования объясняется убывающим числом цельных молекул крезоло, определяющих поверхностное натяжение системы. Линейное снижение числа молекул крезоло, соединяющихся со щелочью, представлено первым участком кривой в виде прямой, наклонной по отношению к оси абсцисс; постоянство поверхностного натяжения, после того как весь крезол превратился в крезолат, представлено последним участком кривой в виде прямой, параллельной оси абсцисс; участок кривой, представляющий сопряжение между двумя вышеуказанными прямыми, объясняется постепенным разбавлением системы, а также гидролизом.

— Точка капиллярной эквивалентности сдвинута по отношению к точке стехиометрической эквивалентности; этот сдвиг происходит от усиленного гидролиза на поверхности и обуславливает кажущееся повышение молекулярного веса крезоло; из этого вытекает необходимость факторов капиллярной эквивалентности, определяемых в настоящей работе.

— Ориентирование молекул крезоло на поверхности обусловлено величиной момента диполей и структурным фактором соответствующего изомера.

Пара-положение гидрофобной метильной группы обуславливает ориентирование бензольного ядра стоймя по отношению к поверхности, тогда как орто-положение метильной группы обуславливает гораздо больший наклон ядра к поверхности раствора; мета-изомер занимает промежуточное положение.

— Возрастание величины дипольного момента в порядке орто-мета-пара, в зависимости от положения гидроксила, обуславливает возрастание поверхностной активности крезолов также в порядке орто-мета-пара; следовательно, в том же порядке усиливается гидролиз на поверхности, а также возрастает значение вычисленных эмпирических факторов.

— Изменения значения эмпирических факторов в зависимости от начальной концентрации крезоло объясняются различным наклоном бензольного ядра.

При очень больших разведениях бензольное ядро орто- и мета-крезоло устанавливается параллельно поверхности раствора. По мере

того, как возрастает начальная концентрация крезол, бензольное ядро всех трех изомеров поднимается все круче по отношению к поверхности, а при концентрации около 1,2% наклон оси молекулы достигает постоянной величины, которая сохраняется до пределов растворимости; величина наклона молекулярной оси различна у трех рассматриваемых изомеров.

— Ориентированный поверхностный слой имеет толщину больше одной молекулы, но не превосходит трех молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. A. REBINDER, TAUBMANN, Z. phys. Chem., **147**, 188 (1930).
2. TAUBMANN, Z. phys. Chem., **161**, 141 (1932).
3. E. AGELESCU, D. M. POPESCU, Koll Z., **51**, 255 (1930).
4. E. ANGELESCU, N. MAZILU, Bul. Soc. de Chimie din Romania, **1-2**, 151 (1935).
5. T. REIS, *Introduction à la Chimie Physique des surfaces*, Париж, 1952, 135.
6. DONLF, GERKENS, Z. phys. Chem., B **18**, 316 (1932).
7. J. W. WILLIAMS, Z. phys. Chem., B **2**, 10 (1929).
8. C. P. SMITH, S. O. MORGAN, J. Am. Chem. Soc., **49**, 1030 (1928).
9. R. M. BARRER, Trans. Farad. Soc., **50**, 1074 (1954).

ÜBER DIE VERHÄLTNISSE DER METHIONIN-UND CYSTEINWERTE, DIE SICH UNTER EINWIRKUNG VON CYSTEIN IM TIERISCHEN UND PFLANZLICHEN ORGANISMUS BILDEN *)

VON

SIMION OERIU

KORRESPONDIERENDES MITGLIED DER AKADEMIE DER RUMÄNISCHEN VOLKSREPUBLIK

Beim Studium der Prophylaxis des Alterungsprozesses und der Lebensverlängerung der Tiere, verfolgten C. I. Parhon, S. Oeriu und I. Tănase (unter verschiedenen Bedingungen) die Konzentration der Thioamino-säuren bei Tieren verschiedenen Alters [12] [13].

Da die Bedeutung der Sulfhydrylgruppe für die Oxydations- und Reduktionsprozesse, und die der Regelung des Grundumsatzes und Entgiftungsprozesses des Organismus bekannt sind, nahmen wir an, daß sie vielleicht auch im Alterungsprozess eine wichtige biologische Rolle spielen. Unsere Versuche zeigten, daß die Konzentration des Methionins im Blutstrom mit dem Alter sinkt und die des Cystins **) ansteigt.

Um die Veränderungen des Oxydo-Reduktionsprozesses im System Cystein-Cystin unter dem Einfluß von Methionin und Cystein zu verfolgen, haben wir an Ratten (denen 16 Tage lang täglich je 50 mg pro kg Körpergewicht Methionin und Cystein verabreicht wurde) Methionin, Cystein und Cystin ***) vor und nach der Verabreichung von Methionin und Cystein bestimmt.

Die Verabreichung von Cystein oder Methionin führt bei jungen Tieren zu geringen Konzentrationsänderungen des Methionins; diese Werte bestätigen die Ergebnisse Armsteins und Crawhalls [2] nach Verabreichung

*) Mitgeteilt anlässlich des im August 1957 in Moskau abgehaltenen Symposiums über die *Entstehung des Lebens auf der Erde*.

**) Das Methionin wurde nach Hess [8], das Cystein und Cystin nach Wassel [20] bestimmt.

***) Das Cystein und Cystin wurden polarographisch nach Brdička [3], [4] und Tropp [19] bestimmt.

von Cystein mit S^{35} und die Stekols und Weiss' [17], nach Verabreichung von Cystin mit S^{35} .

An alten Tieren hingegen haben wir, unter Verabreichung von Cystein, eine merkbare Erhöhung der Methioninwerte (60—64%) beobachtet.

Tabelle 1

Mittelwerte in g‰ für Methionin, Cystein und Cystin im Blutserum von alten Tieren, die 16 Tage lang mit Methionin oder Cystein in Dosen von je 50 mg/kg Körpergewicht behandelt wurden

Unbehandelte Tiere			Behandlung mit Methionin			Behandlung mit Cystein		
Methionin	Cystein	Cystin	Methionin	Cystein	Cystin	Methionin	Cystein	Cystin
1,12	1,00	4,53	1,60	1,50	4,60	1,64	1,20	3,90
(-0,04; +0,01)	(-0; +0)	(-0,1; +0)	(-0,05; +0,20)	(-0,1; +0,1)	(-0,4; +0,4)	(-0,06; +0,02)	(-0; +0)	(-0; +0,1)

Bemerkung: In den Klammern sind die Differenzen zwischen den Minima und Maxima der Bestimmungen angegeben.

Das Ansteigen der Methioninwerte nach Verabreichung von Cystein an alte Tiere ist von besonderem biologischen Interesse.

Die von du Vigneaud [6] durchgeführten Versuche über die Umwandlung des Methionins in Cystein, bei wachsenden Tieren, denen man bei einer cysteinlosen Kost 36 Tage lang Methionin mit S^{34} und C^{13} in den Stellungen β und γ der Kohlenstoffkette verabreichte, haben gezeigt, daß 80% des S^{34} , nicht aber C^{13} , in dem aus den Rattenhaaren isolierten Cystin wieder aufgefunden werden.

Nach du Vigneaud und Mitarbeitern [7], H. M. Dyer und du Vigneaud [5], kann der tierische Organismus *l*-Methionin (welches das Wachstum der Tiere fördert), aus *l*- und *dl*-Homocystin und Homocystein aufbauen, wenn in der Nahrung entsprechende Methylgruppen-spender vorkommen, wie Cholin und Glycocol-Betain.

John L. Wood und Helmut Gutmann [23] haben markiertes Benzyl-*dl*-Homocystein als Zwischenprodukt der Methioninsynthese erhalten und somit den Beweis für den Reaktionsmechanismus Homocystein-Methionin *in vitro* erbracht.

Nach W. C. Rose [15], A. White und Beach [21], Womack und Mitarbeitern [22] und A. A. Klose [10], soll der Umwandlungsprozeß des Cysteins in Methionin im tierischen Organismus nicht stattfinden, woraus zu schließen ist, daß der Bedarf des Organismus an Methionin nicht durch Cystein gedeckt werden kann, während nach Horowitz [9], *Neurospora Crassa* imstande ist, Cystein in Methionin umzuwandeln, da der diesem Pilze zugeführte S^{34} des Cysteins im Methionin wiedergefunden wurde.

Nach A. E. Braunstein [1] hat man somit festgestellt, daß dieser Pilz Methionin durch eine Kette von Reaktionen synthetisiert, die genau

die Umkehrung der Reaktion darstellen, die im tierischen Organismus Cystein in Methionin verwandeln.

Dadurch, daß *Neurospora Crassa* Methionin aus Cystein bildet, ist nach J.B. Ragland und I. M. Liverman [14] dem 5-Methyl-Cystein die Rolle einer natürlichen Aminosäure zuzuschreiben.

Die Forschungen Tetsua Shiotas und Frances M. Clarks [18] über den Grundumsatz des Methionins bei Mikroorganismen haben gezeigt, daß der *Lactobacillus arabinosus* Methionin bilden kann, wenn man dem Nährboden *l*-Cystein oder *dl*-Homocystein hinzufügt.

Die von L. J. Machlin, L. Struglia und P. Pearson [11] am mit Cystein S³⁵ injizierten Hühnerembrio durchgeführten Arbeiten, führen zu denselben Ergebnissen.

Erwähnenswert sind auch die Arbeiten William C. Roses und Robert L. Wixons [16], nach denen die Verabreichung von *dl*-Cystin an Menschen den Methioninbedarf um 80—90 % vermindert, woraus zu schließen ist, daß sich Methionin wahrscheinlich auch beim Menschen unter dem Einfluß von Cystein bildet.

★

Auf Grund der in der Fachliteratur angegebenen Forschungsergebnisse, sowie auf Grund unserer eigenen Versuche an Ratten, haben wir unsere Versuche auf mehreren Tierarten und *Aspergillus niger*, als Pflanzenorganismus, ausgedehnt.

Die Verabreichung von Cystein oder Methionin an Ratten, Meer-schweinchen, Hunde und Kaninchen (16 Tage lang *per os* je 50 mg/kg Körpergewicht) führt bei allen diesen Tieren zu einer Erhöhung des Methioninwertes *).

Die Erhöhung der Methioninwerte durch Verabreichung von Cystein an alte Tiere scheint ein tiefgehender biologischer Prozeß zu sein, der unter bestimmten Bedingungen mit dem Alter des Organismus in Zusammenhang gebracht werden könnte.

★

Die Anwesenheit des Cysteins im reduzierten Glutathion und die des Cystins im oxydierten Glutathion führten uns zur Bestimmung der Werte für oxydiertes, reduziertes und gesamtes Glutathion **) bei normalen und mit Cystein oder Methionin (16 Tage lang täglich je 50 mg/kg Körpergewicht) behandelten Ratten verschiedenen Alters.

Bei normalen Tieren steigt die Konzentration des oxydierten Glutathions mit dem Alter an.

Bei alten Tieren führt die Verabreichung von Methionin zu einem geringen Abfall des oxydierten Glutathions (von 7,65 auf 7,11 mg%),

*) Da die Kaninchen eine Unverträglichkeit gegenüber Cystein in Dosis von 50 mg/kg Körpergewicht aufwiesen, wurde ihnen eine kleinere Menge verabreicht (25 mg/kg Körpergewicht).

**) Oxydiertes, reduziertes und gesamtes Glutathion wurden nach Woodward und Fry [24] bestimmt.

Tabelle 2

Mittelwerte in g‰ für Methionin, Cystein und Cystin bei alten Tieren (Ratten, Meerschweinchen, Kaninchen und Hunde) unter der Einwirkung des 16 Tage lang in Dosen von je 50 mg/kg Körpergewicht verabreichten Methionins und Cysteins

Unbehandelte Tiere			Behandlung mit Methionin			Behandlung mit Cystein		
Methionin	Cystein	Cystin	Methionin	Cystein	Cystin	Methionin	Cystein	Cystin
<i>Ratten</i>								
1,12 (-0,05; +0,01)	1,00 (-0,1; +0)	4,53 (-0,1; +0)	1,60 (-0,05; +0,20)	1,50 (-0,1; +0,1)	4,60 (-0,4; +0,4)	1,64 (-0,06; +0,02)	1,20 (-0; +0,1)	3,90 (-0; +0,1)
<i>Meerschweinchen</i>								
0,56 (-0,02; +0,04)	0,21 (-0; +0)	6,00 (-0,12; +0,12)	0,79 (-0,01; +0,03)	0,42 (-0,06; +0,06)	5,60 (-0,28; +0,56)	0,69 (-0,07; +0,18)	0,27 (-0,09; +0,15)	5,93 (-0,31; +0,29)
<i>Kaninchen*)</i>								
0,48 (-0,03; +0,03)	0,28 (-0,08; +0,16)	5,76 (-0; +0)	0,57 (-0,01; +0,03)	0,54 (-0,18; +0,18)	6,06 (-0,12; +0,24)	0,53 (-0,01; +0,02)	0,95 (-0,25; +0,13)	5,79 (-0,02; +0,03)
<i>Hunde</i>								
0,50 (-0,01; +0,15)	0,36 (-0; +0)	6,27 (-0,57; +0,27)	0,53 (-0,01; +0,02)	0,48 (-0,0; +0,0)	5,58 (-0,30; +0,30)	0,79 (-0,08; +0,11)	0,57 (-0,63; +0,23)	6,81 (-0,39; +0,21)

*) Täglich je 25 mg/kg Körpergewicht.

Tabelle 3

Mittelwerte in mg‰ für oxydiertes, reduziertes und gesamtes Glutathion im Blute von Ratten verschiedenen Alters

Junge Tiere			Erwachsene Tiere			Alte Tiere		
Glutathion oxydiert	Glutathion reduziert	Glutathion gesamt	Glutathion oxydiert	Glutathion reduziert	Glutathion gesamt	Glutathion oxydiert	Glutathion reduziert	Glutathion gesamt
3,30 (-1,1; +0,8)	30,9 (-0,20; +0,3)	34,1 (-1,5; +1)	7,10 (-0,5; +0,7)	29,9 (-3,5; +1,2)	37,5 (-3,70; +1,9)	7,65 (-0,45; +1,05)	28,8 (-0,2; +0,1)	36,5 (-0,5; +0,9)

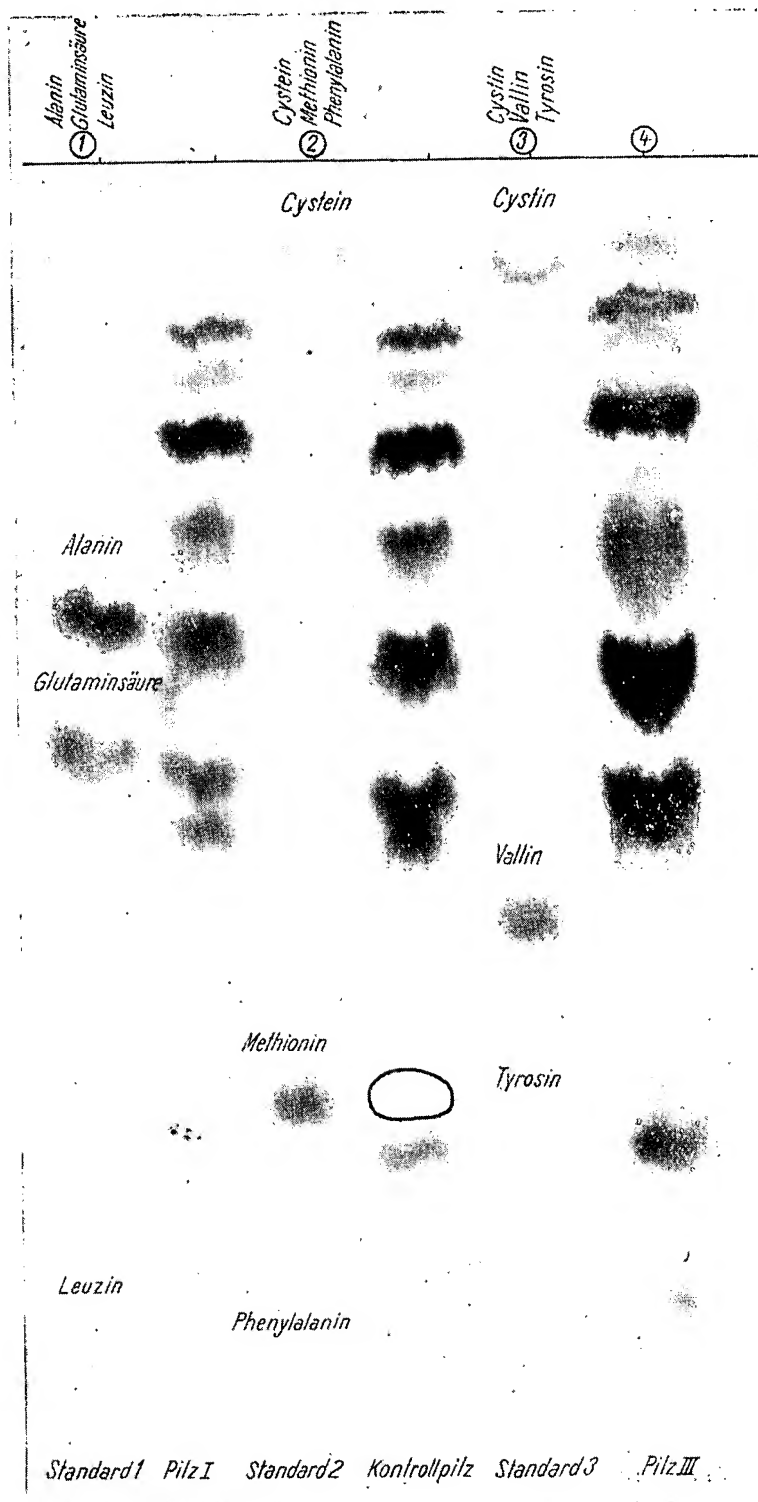


Abb. 1. — Das Chromatogramm des proteischen Hydrolysates des 23 Tage lang auf dem synthetischen Nährboden Kaufmanns gezüchteten Pilzes *Aspergillus niger* zeigt die Abwesenheit von Methionin.

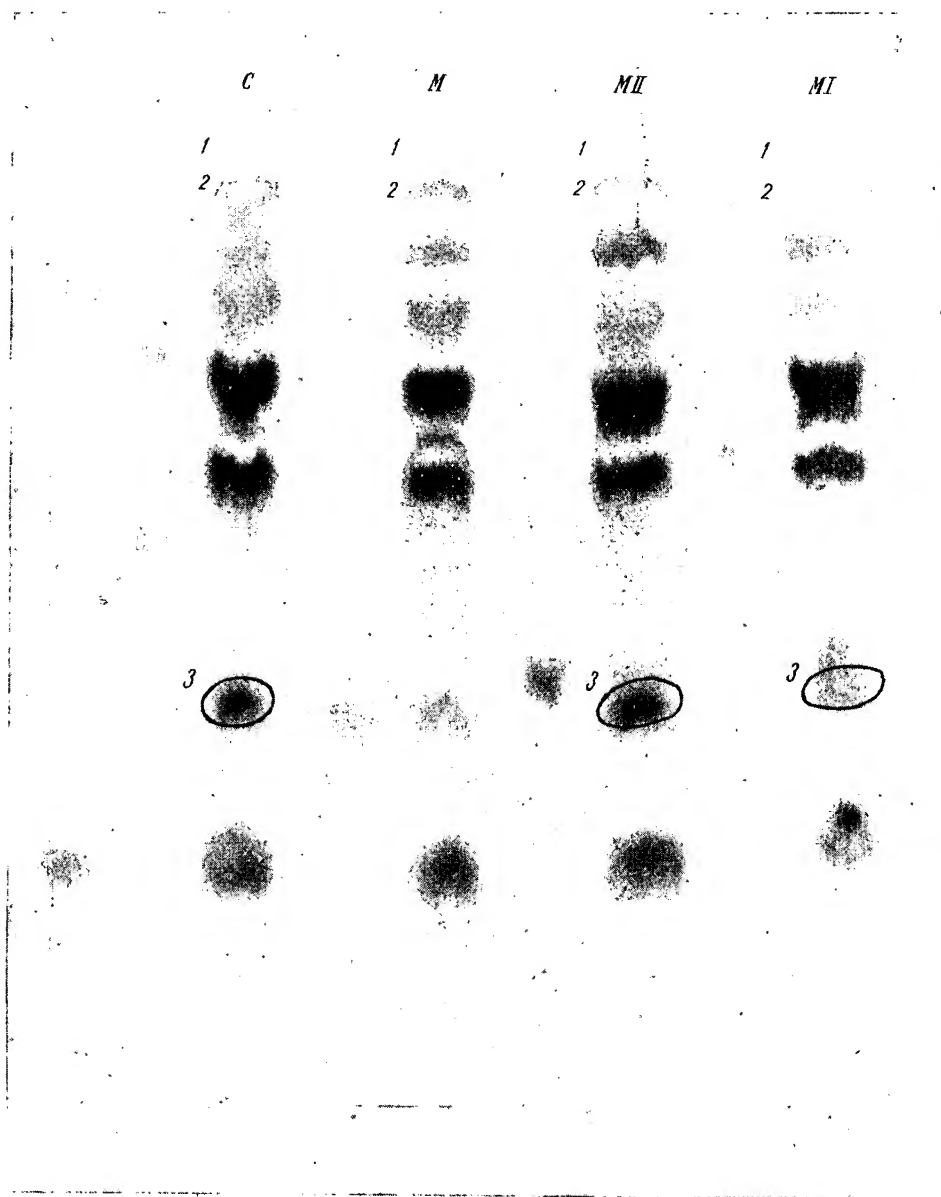


Abb. 2. — Das Chromatogramm des proteischen Hydrolysates einer 23 tägigen auf dem synthetischen Nährboden Kaufmanns gezüchteten *Aspergillus niger*-Kultur, welchem Methionin oder Cystein beigelegt wurde. Die Anwesenheit des Methionins ist klar ersichtlich.

(M = Kontrollkultur) ; M_I = Methionin 0,5% ; M_{II} = Methionin 2% ; C = Cystein 1%.

während die Wirkung von Cystein viel bedeutender ist als das oxydierte Glutathion, welches hingegen einen deutlicheren Abfall aufweist (7,65 auf 5,88 mg%).

Tabelle 4

Mittelwerte in mg%/₁₀₀ für oxydiertes, reduziertes und gesamtes Glutathion im Blute alter Ratten, die täglich, 16 Tage lang, mit Methionin oder Cystein in Dosen von je 50 mg/kg Körpergewicht, behandelt wurden

Unbehandelte Tiere			Behandlung mit Methionin			Behandlung mit Cystein		
Gluta- thion oxydiert	Gluta- thion reduziert	Gluta- thion gesamt	Gluta- thion oxydiert	Gluta- thion reduziert	Gluta- thion gesamt	Gluta- thion oxydiert	Gluta- thion reduziert	Gluta- thion gesamt
7,65	28,8	36,5	7,11	28,3	35,5	5,88	24,2	40,1
(-1,5; +0,45)	(-0,2; +0,1)	(-0,3; +0,9)	(-0,99; +0,86)	(-0,32; +3,09)	(-2,34; +0,05)	(-1,69; +1,51)	(-0,2; +0,8)	(-0,87; +0,73)

Im zweiten Teil unserer Versuche haben wir uns vorgenommen, die Möglichkeit der Umwandlung des Cysteins in Methionin in einem pflanzlichen Organismus — *Aspergillus niger* — zu verfolgen.

Aus Literaturangaben ist bekannt, daß dieser Pilz kein Methionin enthält.

Vom Einheitsprinzip zwischen Organismus und seinen Lebensbedingungen ausgehend, haben wir versucht, die Versuchsbedingungen zu ändern, indem wir dem Nährboden *) für *Aspergillus niger* verschiedene Mengen Methionin (0,5 und 2%) oder Cystein (1%) befügten.

Die *Aspergillus niger*-Kultur entwickelte sich binnen 23 Tagen nach dem Einsäen.

Das Chromatogramm **) des proteischen Hydrolysates des unter gleichen Bedingungen gezüchteten Kontrollpilzes *M* (Abb. 1) zeigt die Abwesenheit des Methionins.

Das Chromatogramm der Aminosäuren des auf einem Nährboden mit 0,5% Methionin (*M_I*), 2% Methionin (*M_{II}*), oder 1% Cystein (*C*) gezüchteten Pilzes, zeigte die Anwesenheit von Methionin (Abb. 2).

ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

1. Die Werte für Methionin, Cystein, Cystin im Serum und im oxydierten Glutathion des Rattenblutes ändern sich mit dem Alter des Tieres.

*) Es wurde der synthetische Nährboden Kaufmanns mit folgender Zusammensetzung verwendet: Maltose 5 g; Magnesiumsulfat 0,10 g; Kaliumnitrat 0,5 g; Kaliumbiphosphat 0,25 g; destilliertes Wasser zu 1000 cc.

**) Es wurde Whatmannsches Papier Nr. 1 und als Bewässerungsmittel ein Gemisch von Butanol-Essigsäure-Wasser verwendet. Die absteigende Bewässerung wurde, 32 Stunden lang bei einer Zimmertemperatur (20–22°) durchgeführt; nach dem Trocknen wurde mit einer 0,2% igen Ninhydrinlösung, in Butanol, entwickelt.

Bei alten Ratten ist die Methioninkonzentration geringer als bei jungen Ratten; die des Cystins und des oxydierten Glutathions dagegen größer.

2. Die Verabreichung von Cystein (*per os*, 16 Tage, je 50 mg/kg Körpergewicht) an alte Tiere (Ratten, Meerschweinchen, Hunde) führt zu einer bedeutenden Anreicherung der Methioninkonzentration. Die Erhöhung der Methioninwerte unter Verabreichung von Cystein an alte Tiere, scheint ein tiefgehender biologischer Prozeß zu sein, der mit dem Alter des Tieres zusammenhängt.

3. Die Zugabe von Cystein oder Methionin zum synthetischen Nährboden des *Aspergillus niger* führt zum Vorhandensein von Methionin in dem Chromatogramm der Kultur, welche unter gewöhnlichen Bedingungen kein Methionin aufweist.

4. Zufolge der Ergebnisse dieser Untersuchungen erscheint es nützlich ein Studium mit radioaktivem S und C über die wechselseitige Umwandlung der Thioaminsäuren in der ontogenetischen und phylogenetischen Entwicklung der Organismen, unter Berücksichtigung der Art des physiologischen Zustandes und der Lebensbedingungen der Organismen, einzuleiten.

LITERATUR

1. БРАУНШТЕИН А. Е., *Биохимия аминокислотного обмена*. Изд. Академии Наук СССР, М., 1949.
2. ARMSTEIN H. R., CRAWHALL J. C., *Bioch. J.*, **55**, 280 (1953).
3. BRDIČKA R., *Kollektion*, **3**, 148 (1953).
4. — *Research*, **1**, 95 (1947).
5. DYER H. M., DU VIGNEAUD V., *J. Biol. Chem.*, **109**, 477 (1953).
6. DU VIGNEAUD V., KLIMMER G. W., RACHEL J. W., KAHN M., *J. Biol. Chem.*, **155**, 645 (1944).
7. DU VIGNEAUD V., DYER H. M., HARMON J., *J. Biol. Chem.*, **133**, 101 (1933).
8. HESS W. C., SULLIVAN M. X., *J. Biol. Chem.*, **151**, 636 (1943).
9. HOROWITZ N. H., *J. Biol. Chem.*, **171**, 226 (1947); *Feder Proc.*, **6**, 262 (1947).
10. KLOSE A., ALMQUIST M. J., *J. Biol. Chem.*, **138**, 407 (1941).
11. MACHLIN L. J., STRUGLIA L. B., PEARSON P. B., *Arch. Biochem. a. Biophys.*, **59**, 326 (1955).
12. PARHON C. I., OERIU S., TĂNASE I., *Bul. Ştiinţ. Sect. Şt. Med. Acad. R.P.R.*, **7**, 3, 884 (1955).
13. — *Bul. Ştiinţ. Sect. Şt. Med. Acad. R.P.R.*, **7**, 3, 891 (1955).
14. RAGLAND J. B., LIVERMAN I. M., *Arch. Biochem. a. Biophys.*, **65**, 2, 574 (1956).
15. ROSE W. C., *J. Biol. Chem.*, **114** (1936).
16. ROSE W. C., *J. Biol. Chem.*, **215**, 763 (1955).
17. STEKOL J. A., WEISS J. A., *Federation Proc.*, **14**, 287 (1955).
18. TETSUA SHOTA, CLARCK F. M., *J. Bact.*, **70**, 339 (1955).
19. TROPP E., *Klinische Wochenschrift*, **405** (1938).

20. WASSEL B., J. Biol. Chem., **140**, 323 (1941).
21. WHITE A., BEACH E. P., J. Biol. Chem., **122**, 210 (1938).
22. WOMACK M., KEMMERER K. S., ROSE W. C., J. Biol. Chem., **121**, 403 (1937).
23. WOOD J., GUTMANN R., J. Biol. Chem., **179**, 535 (1949).
24. WOODWARD G. E., FRY E. S., J. Biol. Chem., **97**, 465 (1932).

*Chemotherapeutische Abteilung
der Akademie der RVR
und Laboratorium für Biochemie der Medizinischen
Fakultät Bukarest.*

NEW SYNTHESIS IN THE CHEMISTRY OF COMPLEX COMPOUNDS

I. COMPLEX COMPOUNDS OF COBALT (III)

BY

PETRU SPACU, CONSTANȚA GHEORGHIU,
MARIETA BREZEANU and SANDA POPESCU

Following the line of activity of former years regarding different methods of synthesis, problems of constitution and analytical applications of different complex compounds, we have endeavoured a systematic study on this line. For the moment our researches are directed towards the complex compounds of cobalt, because the classical methods of synthesis present a number of well-known difficulties [1].

In this paper we will give the results obtained by applying a general method of synthesis of the cobalt complex compounds, using as an oxidizing agent sodium chlorite.

The use of this oxidizing agent has given us the opportunity to obtain in the best conditions, not only complex compounds, known from different classes, but has also led us to obtaining new complex compounds.

In the course of time, in the synthesis of cobalt complex compounds, different oxidizing agents have been used with the intention of converting the cobalt (II) ion into cobalt (III). The oxidizing agents indicated in the literature are: air oxygen [2], [3], [4], hydrogen peroxide [5], [6], iodine [7], lead dioxide [8], potassium permanganate [9] and sodium hypochlorite [10]. Of all these, the one that seems to be most advantageous from the preparative point of view — understanding by this the duration of the synthesis, the efficiency and the purity of the product obtained — is hydrogen peroxide, used for the first time for this purpose in 1922.

The researches carried out in the last years seem to prefer again the use of hydrogen peroxide as an oxidizing agent in these syntheses. However, the number of complex compounds obtained by this method is relatively small.

For this reason we have started by investigating the extension of the use of hydrogen peroxide in the synthesis of complex compounds, especially in diacidotetrammines, and afterwards we endeavoured to make a systematic investigation of the intermediary products, which we have observed to be formed at the reproduction of synthesis with hydrogen peroxide pointed out in the literature during the last years.

Searching for a new oxidizing agent with a general applicability in the synthesis of complex compounds, we reached the idea of using for this purpose sodium chlorite.

The advantages that the use of this oxidant offers against those mentioned above are the following: up to the present stage of our researches, sodium chlorite has proved to be an oxidant with a general applicability, acting on the cobalt (II) salts both in acid, and in basic mediums.

It is to be noted that in the present work we have succeeded in obtaining for the first time, directly, cobalt (III) complex compounds containing the chlorite ion not only in the ionization sphere, but also in the coordination one.

We also mention the fact that on this occasion we have succeeded to separate intermediate phases — polynuclear complexes — containing the chlorite ion in the sphere of ionization, their study still being in course.

From these examples the double action of sodium chlorite results: one as an oxidant and the other acting as ligand and anion.

The literature of the last years mentions some attempts of the Italian research workers G. R. Levi and R. Curti, to obtain complex compounds containing the chlorite ion [11], [12]. The method used by these scientists is completely different from that pointed out by us and at the same time exceedingly laborious.

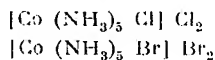
The above-mentioned Italian authors, use as a starting point cobalt (III) complex compounds, prepared according to the classical methods, which they treat with chlorine dioxide in carbon tetrachloride in the presence of hydrogen peroxide at low temperatures. According to these authors the combinations are very unstable, no pure product being separable in a solid state.

In our researches we have used a more simple method: the cobalt (II) salt is treated in aqueous solution with the respective base (ammonia, ethylenediamine, pyridine, *o*-phenanthroline, α , α' -dipyridyle) or amino-acids, dimethylglyoxime and then with sodium chlorite either at room temperature or by cooling on ice.

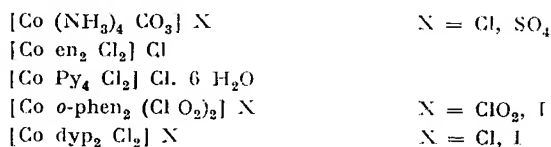
Applying this method we have prepared a series of cobalt (III) complex compounds, some of them already known, others yet unknown and belonging to several classes such as: *the hexammine class*



*) en = ethylenediamine; o-phen = *o*-phenanthroline; dyp = α , α' -dipyridyle.

the acidopentammine class

The attempts made to obtain directly the respective iodide have not led us to results.

the diacidotetrammine class

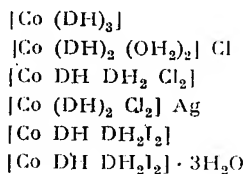
The compound $[\text{Co } o\text{-phen}_2(\text{ClO}_2)_2]\text{ClO}_2$ is characterized by the fact that it contains the chlorite ion not only in the ionization sphere, but also in the coordination one, presenting nevertheless a remarkable stability.

The method pointed out by us has been used in order to obtain inner complexes with aminoacids.

Other compounds obtained contain dimethylglyoxime.

Cobalt (III) complex compounds with dimethylglyoxime have been prepared by oxidation with air or hydrogen peroxide according to a number of researchers [13], [14], [15], [22].

Our complex compounds obtained are :



The results in the researches carried out by us and exposed in the present paper give us the opportunity to apply this method of oxidation to obtain complex compounds from other elements, following up especially the abnormal states of valence.

Another application of sodium chlorite as an oxidizing agent is its use for the quantitative determination of the SCN^- ion, from simple thiocyanates and from these complex compounds.

EXPERIMENTAL PART

In this part of the paper we will indicate the methods of synthesis of some complex compounds of cobalt (III), known in the literature, syntheses carried out using sodium chlorite as an oxidizing agent, as

well as the methods of synthesis and the analytical results of some new complex compounds.

1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$ — In preparing cobalt (III) hexammine we have found out that this compound is obtained with great efficiency only in the cold and in the presence of activated charcoal.

If the reaction occurs by warming and in the absence of charcoal, chloropentammine is produced. This observation agrees with the affirmation of Bjerrum [16] who recommends the use of charcoal to obtain cobalt (III) hexammine by air oxidation.

The procedure is the following: to an aqueous solution obtained by dissolving 11 g of $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 10 ml of water, 6 g of NH_4Cl , 23 ml of 25 per cent ammonia and 1 g of finely ground activated charcoal are added. Then the mixture is treated on ice with 1 g of NaClO_2 and left to regain the room temperature. The solution is partly neutralized with diluted hydrochloric acid, when a yellow coloured hexammine precipitate appears, impurified by charcoal. After filtering, the precipitate is washed with diluted hydrochloric acid to separate hexammine from charcoal. Treating the filtrate at 80°C with concentrated hydrochloric acid and cooling it, hexammine crystallization occurs. This is filtered, washed firstly with 60% alcohol and then with absolute alcohol.

Applying the direct method we have also obtained the cobalt (III) hexammine bromide and iodide for which the classical literature indicates a number of double exchange methods.

2. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Br}_3$ — 2.5 g of CoCO_3 are treated with 6.5 ml of 42 per cent hydrobromic acid, after which CO_2 is eliminated by heating on a steam bath. To the solution obtained, 5 g of NH_4Br , 25 ml of 25 per cent ammonia and 0.3 g of activated charcoal are added, then, on ice cooling, 0.5 g of NaClO_2 is also added. The solution is left to regain room temperature, then it is warmed-up for five minutes on a steam bath and then abruptly cooled; when acidulated, hexammine impured with charcoal is formed. The result is filtered and washed with a hot diluted solution of hydrobromic acid. Separation from charcoal occurs. The filtrate, containing hexammine, is acidulated with 45 per cent hydrobromic acid, cooled, and the hexammine obtained is then filtered. Hexammine may also be separated from the filtrate by acidulating with HBr .

When the synthesis of cobalt (III) hexammine chloride and bromide is carried out by cooling and in the absence of charcoal, the formation of polynuclear complexes containing the chlorite ion as an intermediary phase is observed. By treating the polynuclear products with concentrated hydrochloric acid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}] \text{X}_2$ and $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{X}_3$, in which $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ are formed.

3. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{I}_3$ — 2.5 g of CoCO_3 are treated with 6 ml of HI , then slightly heated to eliminate CO_2 . The solution obtained is treated with 5 g of NH_4I and 25 ml 25 per cent ammonia.

Then it is oxidized in the cold with 0.5 g of NaClO_2 after which it is warmed up for one hour on a steam bath in the presence of an excess of HI .

Yellow coloured hexammine crystals are separated.

4. $[\text{Co en}_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — A solution of ethylenediamine prepared from 2 ml of ethylenediamine and 4.2 ml of water is partly neutralized with 1.7 ml of 6 N hydrochloric acid (4.9 ml of concentrated hydrochloric acid and 5 ml of water) and then is added to a solution of 2.4 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 6 ml of water, and on ice cooling 0.2 g of NaClO_2 is also added. The solution is evaporated on a steam bath to a reduced volume when hexammine crystallizes. Then at warm, another 1 ml of concentrated hydrochloric acid and 2.5 ml of ethyl alcohol are added. After cooling, the hexammine is filtered and washed with alcohol.

After a new evaporation, the rest of the substance may also be separated from the filtrate.

By this method a yield of 98% can be obtained.

In obtaining this hexammine by applying the method indicated by us, it is important to remark that in comparison to the classical methods [17], [18], besides the fact that the practical yield approaches the theoretical one, the product obtained is very pure and the duration of the synthesis is very short (10 minutes).

In the literature [19] some compounds of the form $[\text{Co } o\text{-phen}_3]\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{ClO}_4$) are indicated, but no mention is made of the combination $[\text{Co } o\text{-phen}_3](\text{ClO}_2)_3$ which contains ClO_2 .

5. $[\text{Co } o\text{-phen}_3](\text{ClO}_2)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ is obtained together with tetrammine $[\text{Co } o\text{-phen}_2(\text{ClO}_2)_2]\text{ClO}_2$ in the following way: 1 g of $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is dissolved in 5 ml of water, then 2.5 g of *o*-phenanthroline are added and after that 0.4 g of NaClO_2 , in the cold. It is left on a steam bath until it reaches the consistency of a gruel. It is then cooled, filtered and washed with water until the filtrate becomes pink coloured. On the filter a pink-brick coloured substance $[\text{Co } o\text{-phen}_2(\text{ClO}_2)_2]\text{ClO}_2$ is retained, while the brown coloured filtrate leads, through evaporation in vacuum, to a yellow substance which is the hexammine $[\text{Co } o\text{-phen}_3](\text{ClO}_2)_3$.

Cobalt		Found	Calculated
S = 0.0988 g	$[\text{CoPy}_4(\text{SCN})_2] = 0.0514$	Co % = 6.24	Co % = 6.23
S = 0.1139 g	„ = 0.0580	Co % = 6.11	—
Nitrogen (Dubsky)		Found	Calculated
S = 0.006975 g	V = 0.569 cm ³ t = 21°C P = 756 mm	N % = 9.44	N % = 9.89

From combination of the $[\text{Co dyp}_3]\text{X}_3$ type the respective chloride and iodide have been prepared, the literature [20] indicating an indirect method of double exchange for the chloride; the iodide being yet unknown.

6. $[\text{Co dyp}_3]\text{Cl}_3$. To a solution obtained by dissolving 2.4 g of $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ into 10 ml of water, 4.9 g of α, α' -dipyridyle in 10 ml of water is added. The mixture is oxidized in the cold with 0.6 g of NaClO_2 . The result is kept for 10 minutes under heat on a steam bath, then cooled and the unreacted dipyridyle is filtered out. The evaporation is continued until the consistency of a gruel is reached. If a suspension of

coal is observed in the solution, it is filtered through a dense filter. By evaporating the solution and subsequent cooling, hexammine crystals impurified with pink coloured tetrammine begin to appear. These two compounds can be separated due to their different solubility in methanol: the hexammine passes into the solution while the tetrammine remains on the filter, being less soluble. The washing with alcohol is continued until the filtrate becomes colourless. By evaporating the alcoholic filtrate in air or on a steam bath, hexammine is obtained.

7. $[\text{Co dyp}_3] \text{I}_3$. The procedure is the same as for the chloride of the series, with the difference that the solution obtained is treated with potassium iodide. A mustard-yellow coloured substance is formed, which, after being filtered, is washed with cold water. From the filtrate, hexammine may also be extracted by evaporating in air, when the separation of a golden-brick coloured substance appears. By washing this substance with warm water, a slowly soluble brown-coloured substance remains on the filter; by cooling, the yellow coloured hexammine crystallizes from the filtrate.

8. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}] \text{Cl}_2$. The procedure is the same as for hexammine, but in the absence of charcoal and under heat. After oxidizing with NaClO_2 , the preparate is kept for 10 minutes on a steam bath; the solution is then treated with concentrated hydrochloric acid in excess, while maintained on the steam bath. Chloropentammine is formed, which is filtered and washed with cold water and then with alcohol.

9. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Br}] \text{Br}_2$. The procedure is the same as for the hexammine bromide, but in the absence of charcoal. After oxidizing, the preparate is maintained for 10 minutes on a steam bath, then acidulated with 10 ml of concentrated HBr and still maintained on the steam bath for one hour.

Then it is filtered and washed with 20 per cent HBr and then with alcohol.

10. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \text{CO}_3] \text{Cl}$. The solution obtained from 8 g of $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 10 ml of water is treated with a mixture formed of 10 ml of concentrated ammonia and 6 g of $(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$ in 10 ml of water; 1 g of chlorite is then added in the cold. The solution obtained is evaporated on a steam bath, adding during the evaporation small portions of ammonium carbonate. The solution is treated with alcohol and is stirred continuously, crystals of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \text{CO}_3] \text{Cl}$ being formed. It is then filtered and washed with alcohol.

11. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \text{CO}_3]_2 \text{SO}_4$. The same procedure as for the chloride of the series is followed, but starting from cobalt sulphate.

12. *trans*- $[\text{Co en}_2 \text{Cl}_2] \text{Cl}$. To a solution obtained from 1.6 g of $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 7 ml of water, 0.7 ml of ethylenediamine is added. 0.2 g of NaClO_2 are also added in the cold and the product is warmed on a steam bath for 5 minutes. Five ml of concentrated hydrochloric acid are then added and the evaporation is continued until the volume is reduced to one third. Allowing to settle in the cold, green crystals of tetrammine are formed. The results are filtered through a glass funnel

with a filtering mass and washed with concentrated HCl until the filtrate becomes colourless. The crystals containing HCl are washed with a mixture of equal parts alcohol and ether and then with pure ether. The product is dried at 105° C.

13. **[Co Py₄ Cl₂] Cl · 6 H₂O**. The method mentioned in the literature [21] for preparing this combination, presents a number of difficulties, which are bypassed in the method we used.

This method uses sodium chlorite, instead of a chlorine stream passed for a long time through the solution and avoids the forming of polynuclear complexes and of triacidotriammines, which diminishes the yield of the principal product. By using sodium chlorite, a good yield of [Co Py₄ Cl₂] Cl is obtained and the product obtained by synthesis is very pure.

The procedure is the following: 1 g of Co Cl₂ · 6 H₂O is dissolved in 2.5 ml of water, 2.5 g of pyridine, and then 0.2 g of NaClO₂ are added in the cold.

The product is left in a crystallizer, where after one day, green coloured crystals begin to form. These are filtered and washed with water until the filtrate begins to turn green. By evaporating in air, a substance of the same purity can be obtained from the filtrate.

14. **[Co o-phen₂ (ClO₂)₂] ClO₂**. This compound, obtained directly through the action of sodium chlorite on a solution of cobalt chloride and o-phenanthroline, is characterized by a remarkable stability as compared to the combinations obtained by Curti and Levi [11], [12].

For obtaining this substance which, as shown above, is obtained together with the hexammine [Co o-phen₃] (ClO₂)₃ the procedure is the following: to the solution obtained by dissolving 1 g of CoCl₂ · 6 H₂O in 5 ml of water, 2.5 g of o-phenanthroline are added and then 0.4 g of NaClO₂ in the cold. The mixture is then warmed up on a steam bath until it reaches the consistency of a gruel. It is then cooled, filtered and washed with water until the filtrate becomes pink coloured.

A pink-brick coloured substance is retained by the filter. This is the tetrammine [Co o-phen₂ (ClO₂)₂] ClO₂. From the brown coloured filtrate, the hexammine may be obtained (see synthesis no. 5) by evaporation under vacuum.

Cobalt		Found		Calculated	
S = 0.0866 g	[Co Py ₄ (SCN) ₂] = 0.0817 g	Co % = 9.44		Co % = 9.49	
S = 0.0673 g	" = 0.0646 g	Co % = 9.57		—	
Nitrogen (Dubsky)		Found		Calculated	
S = 0.007659 g	V = 0.612 cm ³ t° = 23°C P = 759 mm	N % = 9.23		N % = 9.02	
S = 0.007645 g	V = 0.625 cm ³ t° = 22°C P = 754.8 mm	N % = 9.38		—	

15. **[Co dyp₂ Cl₂] Cl**. It is obtained together with [Co dyp₃] Cl₃ as was mentioned above (see synthesis no. 6).

16. **[Co dyp₂ Cl₂] I**. It is prepared through a double exchange reaction between [Co dyp₂ Cl₂] Cl and potassium iodide.

17. Sodium chlorite has also been used in the synthesis of some cobalt (III) inner complex compounds with aminoacids.

Thus the compound $[\text{Co asp}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ *) has been obtained. We also have indications that similar compounds can be obtained with aminoacids such as glycine, alanine and arginine.

For obtaining $[\text{Co asp}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 1.5 g of $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ are dissolved in 6 ml of water and to this solution 3.7 g of l-asparagine dissolved in 45 ml of water is added. Then, on ice, 0.5 g of NaClO_2 are also added. The solution is warmed up on a steam bath where it turns to a violet colour.

The evaporation is continued until all the water is removed and then the drying is continued in an oven at 105°C .

The substance, having a vitreous aspect, is again treated with water, filtered and washed until the filtrate fails to the Cl ion reaction. Finally, the precipitate is washed with alcohol.

The scarlet coloured substance is insoluble in alcohol, ether, chloroform, etc.

Cobalt		Found	Calculated
S = 0.1900 g	$[\text{CoPy}_4(\text{SCN})_2] = 0.1825 \text{ g}$	Co% = 11.53	Co% = 11.64
S = 0.1719 g	„ = 0.1639 g	Co% = 11.44	—
S = 0.1489 g	„ = 0.1428 g	Co% = 11.51	—

Nitrogen

S = 0.2551 g	$\text{H}_2\text{SO}_4\text{N}/10 = 30.97 \text{ ml}$	N% = 17.00	N% = 16.60
--------------	---	------------	------------

18. $[\text{Co}(\text{DH})_3]$. 6 g of dimethylglyoxime are dissolved in 60 ml of warm water containing 4.2 g of NaOH. To the solution cooled to $40-50^\circ$ are added 4 g of $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 12 ml of 50% acetic acid and, on ice, 0.3 g of NaClO_2 . The solution is warmed up on a steam bath. The brown-yellow crystals separated by cooling are recrystallized from water containing acetic acid.

19. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{OH}_2)_2] \text{Cl}$. 1 g of $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 1.5 g of dimethylglyoxime are treated with 2 ml of 50 per cent acetic acid and 0.2 g of NaClO_2 . The mixture is left for some time on a steam bath, when a green coloured substance is obtained. After filtering, the impure product still containing no reacted dimethylglyoxime, is washed with warm water. By cooling the filtrate, a greenish-yellow coloured substance begins to separate. This is filtered and washed with water. The product corresponds to the formula $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{OH}_2)_2] \text{Cl}$.

Cobalt		Found	Calculated
S = 0.1003 g	$[\text{CoPy}_4(\text{SCN})_2] = 0.1357 \text{ g}$	Co% = 16.24	Co% = 16.35
S = 0.1024 g	„ = 0.1404 g	Co% = 16.43	—

*) asp = l-asparagine.

Chlorine

S = 0.0890 g AgCl = 0.0353 g

Cl% = 9.80 Cl% = 9.84

S = 0.1319 g AgCl = 0.0537 g

Cl% = 10.06 —

NitrogenS = 0.1076 g H₂SO₄ N/10 = 12.35 ml

N% = 16.06 N% = 15.54

20. **[Co DH DH₂Cl₂]**. It is obtained by dissolving [Co (DH)₂ (OH₂)₂] Cl in warm water and by treating with concentrated hydrochloric acid. The green coloured substance thus obtained is filtered and washed with a small quantity of water.

21. **[Co (DH)₂ Cl₂] Ag**. It is obtained by treating an aqueous solution of [Co DH DH₂Cl₂] with silver nitrate.

The greenish-brown substance thus obtained is filtered and washed with water.

The result is slowly soluble in water.

Chlorine

S = 0.0524 g AgCl = 0.0317 g

<i>Found</i>	<i>Calculated</i>
Cl% = 14.96	Cl% = 15.15

NitrogenS = 0.0534 g H₂SO₄ N/10 = 4.58 ml

N% = 12.00 N% = 11.97

22. **[Co DH DH₂I₂]**. It is obtained from the solution left after filtering [Co (DH)₂ (OH₂)₂] Cl, by treating it with solid potassium iodide. The dark green coloured substance obtained is filtered and washed with water.

23. **[Co DH DH₂I₂] · 3 H₂O**. It is obtained by dissolving in cold water the green coloured initial product formed by treating of Co Cl₂ and dimethylglyoxime with NaClO₂. The solution obtained is treated with potassium iodide. As can be seen, this combination has the same contents of cobalt, iodine and dimethylglyoxime as the preceding one, differing from this only by its colour and crystallization water. The colour of this substance is dark brown.

DETERMINATION OF SCN⁻ BY OXIDATION WITH SODIUM CHLORITE

As was shown above, sodium chlorite has also been used for oxidizing SCN⁻, quantitatively and in a short time, both from the simple thiocyanates, and from the complex ones.

An excess of NaClO₂ (about 1—2 g) is added to a solution (a maximum volume of 10 ml) containing the thiocyanate ion and then kept for one hour on a steam bath. After cooling, the solution is acidulated with concentrated hydrochloric acid and the heating on the steam bath is continued until the solution becomes colourless, the chlorine and the chlorine oxides are eliminated. The solution is neutralized with ammonia, then diluted, and the SO₄²⁻ ion is precipitated in the usual way.

The experimental results have proved the superiority of this oxidizing agent for SCN^- in comparison to the classical ones (bromine or hydrogen peroxide). The method has the advantages of requiring a shorter time, yielding good results and it can also be applied to determinate SCN^- from the complex compounds.

Table

Quantity of the sample	wt. of BaSO_4 g	Found SCN^- %	Calculated SCN^- %
0.0765 g NH_4SCN	0.2352	76.47	76.30
0.0765 g ..	0.2342	76.15	—
0.0765 g ..	0.2348	76.35	—
0.0841 g ..	0.2580	76.31	—
0.0873 g $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{SCN})_2]\text{SCN}$	0.1726	49.18	49.33
0.0834 g ..	0.1657	49.42	—

CONCLUSIONS

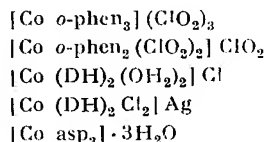
This paper presents the first results obtained by applying a general method of synthesis of cobalt complex compounds, using as oxidizing agent sodium chlorite.

The use of this oxidizing agent has given us the opportunity to obtain in the best conditions, not only complex compounds already known, from different classes, but has even led us to obtaining new cobalt (III) complex compounds containing chlorite ion.

This oxidizing agent has proved itself to have a general applicability acting on cobalt (II) salts both in acid and in basic mediums (in our working conditions sodium chlorite does not react with the base used, such as ammonia, ethylenediamine, pyridine, *o*-phenanthroline, α , α' -dipyridyle), and on the other hand it has led to the direct obtaining of the complex compounds containing ClO_2^- .

By applying this method we have prepared a series of known cobalt (III) complex compounds having a remarkable purity, from different classes in a very short time.

We have also obtained the following complex compounds not mentioned in the literature :



The experiments carried out have also outlined another application of sodium chlorite : that of oxidizing quantitatively and in a short time

SCN^- , not only from the simple thiocyanates, but also from the complex ones.

The results of our researches show the possibility of also applying this method of oxidation with sodium chlorite to obtain some complex compounds deriving from other elements, especially in abnormal valence states.

This will form the object of later notes.

Physico-chemical studies meant to make clear the structure of the new synthesized compounds are also under way.

REFERENCES

1. P. SPACU, C. GHEORGHIU, M. BREZEANU, S. POPESCU, *Studii și Cercetări de Chimie, Acad. R.P.R.*, **5**, 3, 517 (1957).
2. M. E. FREMY, *Ann. Chimie Phys.*, **3**, 35, 257 (1852).
3. C. D. BRAUN, *Ann.* **125**, 180 (1863).
4. S. M. JØRGENSEN, *Z. anorg. Chem.*, **17**, 455 (1898).
5. G. T. MORGAN, MAIN SMITH, *J. Chem. Soc.*, **121**, 1970 (1922).
6. H. H. WILLARD, D. HAAL, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 2220 (1922).
7. S. M. JØRGENSEN, *J. Prakt. chem.* 2nd series, **23**, 229 (1881).
8. C. D. BRAUN, *Ann.*, **142**, 52 (1867).
9. W. MILLS, *Phil. Mag.*, **4**, 35, 245 (1868).
10. L. JACOBSEN, *Overs. Danske, Selsk. Forh* 564 (1899).
11. G. R. LEVI, R. CURTI, G. BRIGNANI, *Gazz. chim. ital.*, **84**, 753-8 (1954).
12. R. CURTI, *Gazz. chim. ital.*, **85**, 1095-7 (1955).
13. L. CAMBI, C. CORISELLI, *Gazz. chim. ital.*, **66**, 91-96 (1936).
14. A. ABLOV, *Bull. soc. chim. France*, **7**, 151-64 (1940).
15. H. KUROYA, *J. Inst. Polytech. Osaka*, **1**, 2, C. 11-13 (1950).
16. J. BJERRUM, *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*, p. 241. P. Haas & Son, Copenhagen, 1941. *Inorganic Syntheses*, **2**, 216 (1946).
17. S. M. JØRGENSEN, *J. Prakt. chem.*, 2nd series, **39**, 8 (1889).
18. H. GROSSMANN, B. SCHÜCK, *Ber.*, **39**, 1899 (1906).
19. P. FREIFFER, B. R. WERDELMANN, *Z. anorg. Chem.*, **263**, 31-38 (1950).
20. F. M. JAEGER, J. A. VAN DIJK, *C.B. I.*, **41** (1937).
21. A. WERNER, *Ber.*, **39**, 1541 (1906).
22. A. NAKAHARA R. TSUCHIDA, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3103 (1954).

Laboratory of Inorganic Chemistry
"C. I. Parhon" University Bucharest

Т. И. ПИРТЯ, Е. АНТОНЕСКУ И П. БУКШАН

НОВЫЙ МЕТОД ВЕСОВОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЯ И ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В последнее время методы весового определения элементов в виде комплексных соединений находят все большее применение. Важным преимуществом этих соединений является их большой молекулярный вес, что приводит к особой точности определения.

Для определения кобальта известен ряд методов подобного рода, при которых кобальт образует внутренние комплексные соединения с различными органическими реактивами, как например α -нитрозо- β -нафтол [1], *o*-оксихинолин [2], дицитрорезорцином [3], антрациловая кислота [4], дифенилгидантонин [5], 5, 6-бензохиноальдиновая кислота [6], 2-гидрокси-1-нафтендиоксим [7], 2-нафтоальдоксим [8], 1-нитрозо-2-нафтиламин [9], тиогликольацилиды [10] и пр.

В ряде других методов применяются различные неорганические соединения с комплексными анионом и катионом, трудно растворимые и с большим молекулярным весом. Из них упомянем методы определения кобальта в виде следующих соединений: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{HgI}_3]_2$ [11], $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ [12], $\text{K}_2[\text{Co}(\text{CN})_6]$ [13], $[\text{CoPy}_4(\text{SCN})_2]$ [14], $[\text{CoPy}_4][\text{Cr}_2\text{O}_7]$ [15].

Одним из самых быстрых и точных методов определения кобальта является метод с пиридином и роданистым аммонием [14], который все же не дает возможности отделения и определения кобальта в присутствии никеля, так как никель осаждается в этих условиях в виде соединения $[\text{NiPy}_4(\text{SCN})_2]$.

Метод, описываемый в настоящей работе, принадлежит ко второй категории методов. Определение кобальта производится в виде комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Упомянем, что это соединение было получено, с препаративными целями, С. М. Иоргенсеном еще в 1894 г. [16]. Так как $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ может быть получен прямо в растворе посредством окисления двухвалентного кобальта при помощи NaNO_2 в

кислом растворе, мы основывались на этой реакции для определения кобальта как одного в растворе, так и в присутствии других элементов.

МЕТОД РАБОТЫ

К нейтральному или слабо кислому раствору (5—20 мл), содержащему ионы кобальта, 0,008 г—0,04 г прибавляют 0,5—0,6 г NaNO_2 и 0,3—0,4 мл концентрированной уксусной кислоты. Раствор оставляют постоять 5 минут для полного окисления двухвалентного кобальта в трехвалентный. Затем добавляют NaNO_2 в избытке (приблизительно 0,7 г) для образования комплексного соединения $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и энергично взбалтывают для удаления паров окислов азота, образующихся при реакции между находящимися в избытке $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_3$ и NaNO_2 . Через несколько минут, когда прекратится выделение пузырьков газа, прибавляют по каплям, в избытке, все время взбалтывая, насыщенный на холоду раствор $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Немедленно образуется желтый кристаллический нерастворимый осадок, быстро оседающий на дно стакана. Через 5 минут фильтруют через тигель с пористой пластинкой A_2 . Осадок промывают 2—3 раза декантацией 0,1% раствором $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ и затем переводят в тигель. После полного перевода осадка в тигель, он промывается спиртовым раствором, содержащим 4 мл спирта, 3 мл воды и 1—2 капли 0,1% раствора $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Этим раствором вымывается избыток реактива. Под конец промывают 1—2 мл абсолютного спирта, прибавляя его небольшими порциями, и 6—8 мл абсолютного эфира.

Высушивают в вакуум-эксикаторе и взвешивают соединение $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Фактор пересчета равен 0,1189.

Метод является очень быстрым. Определение продолжается не больше полутора часа и, как это видно из таблицы 1, дает очень хорошие результаты.

Таблица 1

№№ пп	Взято раствора Со мл	Взвешено $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ г	Вычислено Со г	Найдено Со г	Разность мг
1	10	0,2364	0,02801	0,02809	0,08
2	8	0,1881	0,02240	0,02232	0,08
3	5	0,1180	0,01400	0,01403	0,03
4	7	0,1651	0,01960	0,01963	0,03
5	10	0,2350	0,02801	0,02794	0,07
6	5	0,1172	0,01400	0,01393	0,07
7	10	0,2352	0,02801	0,02799	0,02
8	5	0,1175	0,01400	0,01394	0,06
9	6	0,1415	0,01680	0,01681	0,01
10	7	0,1649	0,01960	0,01961	0,01
11	4	0,0940	0,01120	0,01117	0,03
12	12	0,2830	0,03362	0,03364	0,02
13	3	0,0700	0,00840	0,00832	0,08

1 мл раствора $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ содержит 0,002801 г Со.

ОТДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА В ПРИСУТСТВИИ ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Отделение и определение кобальта в присутствии никеля. Работая в тех же условиях, можно определить кобальт в присутствии никеля. После отделения осадка соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, никель может быть определен в фильтрате обычным методом с диметилглиоксимом.

Работа производилась с тем же раствором $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и с раствором азотнокислого никеля с $T = 0,00581$ г.

В таблице 2 даются полученные результаты. В двух последних пробах определялся также и никель в фильтрате, при помощи диметилглиоксима.

Таблица 2

№№ пп	Взято		Взвешено [Co(NH ₃) ₆]. [Co(NO ₂) ₆]		Вычис- лено Co г	Найдено Co		Раз- ность мг
	Раст. Co мл	Раст. Ni мл				г		
1	5	5	0,1175		0,01400	0,01395		0,05
2	5	5	0,1179		0,01400	0,01396		0,04
3	5	5	0,1183		0,01400	0,01406		0,06
4	7	5	0,1650		0,01960	0,01961		0,01
5	6	2	0,1410		0,01680	0,01676		0,04
6	4	10	0,0942		0,01120	0,01120		—
7	5	10	0,1174		0,01400	0,01394		0,06
8	10	2	0,2350		0,02801	0,02794		0,07
9	7	3	0,1651		0,01960	0,01961		0,01
10	3	8	0,0705		0,00840	0,00838		0,02
11	5	4	0,1180	0,1156	0,01400	0,01403	0,0232 ** 0,0234 ***	0,03
12	5	8	0,1175	0,2313	0,01400	0,01397	Разность Ni 0,2 мг	0,03
							0,0464 0,0465	
							Разность Ni 0,1 мг	

* Взвешенный никель диметилглиоксим.

** N вычислено г.

*** Ni найдено г.

Отделение и определение кобальта в присутствии Zn, Mn. Работая в тех же условиях, как указано выше, кобальт может быть определен также и в присутствии Zn и Mn, когда эти два элемента находятся порознь или даже оба вместе в растворе с кобальтом.

Если помимо этих элементов присутствует также и никель, даже и это не мешает отделению и определению кобальта.

В таблице 3 даются полученные результаты. Работа производилась с раствором $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с $T = 0,00305$, а для остальных элементов брались навески соли.

Таблица 3

№№ пп	Взято раствора Со мл	Добавлено г	Взвешено [Co(NH ₃) ₆] [Co(NO ₂) ₆] г	Вычислено Со г	Найдено Со г	Разность мг
1	6	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Zn} = 0,1 \\ \text{Mn} = 0,07 \end{array} \right.$	0,1537	0,01830	0,01827	0,03
2	9	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Zn} = 0,08 \\ \text{Mn} = 0,12 \end{array} \right.$	0,2311	0,02743	0,02747	0,02
3	7	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Zn} = 0,05 \\ \text{Mn} = 0,04 \end{array} \right.$	0,1800	0,02135	0,02140	0,05
4	7	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Zn} = 0,11 \\ \text{Mn} = 0,09 \\ \text{Ni} = 0,06 \end{array} \right.$	0,1794	0,02135	0,02139	0,04
5	5	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Zn} = 0,09 \\ \text{Mn} = 0,12 \\ \text{Ni} = 0,12 \end{array} \right.$	0,1285	0,01525	0,01527	0,02

Отделение и определение кобальта в присутствии Cu, Pb, Cd, Hg. Если в растворе ионов кобальта находятся ионы Cu, Pb, Cd и Hg, определение кобальта может производиться в указанных выше условиях без каких-либо изменений. Присутствие никеля вместе с указанными элементами также не препятствует отделению и определению кобальта. В таблице 4 даются полученные результаты.

Таблица 4

№№ пп	Взято раствора Со мл	Добавлено г	Взвешено [Co(NO ₂) ₆] [Co(NH ₃) ₆] г	Вычислено Со г	Найдено Со г	Разность мг
1	10	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu} = 0,05 \\ \text{Pb} = 0,04 \\ \text{Hg} = 0,02 \\ \text{Cd} = 0,04 \end{array} \right.$	0,2571	0,03050	0,03056	0,06
2	5	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu} = 0,07 \\ \text{Pb} = 0,08 \\ \text{Hg} = 0,07 \\ \text{Cd} = 0,07 \end{array} \right.$	0,1287	0,01525	0,01328	0,03
3	6	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu} = 0,06 \\ \text{Pb} = 0,05 \\ \text{Hg} = 0,07 \\ \text{Cd} = 0,03 \end{array} \right.$	0,1540	0,01830	0,01828	0,02
4	5	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu} = 0,1 \\ \text{Pb} = 0,05 \\ \text{Hg} = 0,08 \\ \text{Cd} = 0,01 \\ \text{Ni} = 0,01 \end{array} \right.$	0,1281	0,01525	0,01526	0,01

Отделение и определение кобальта в присутствии Ca, Sr, Ba. В тех же условиях нами производилось отделение кобальта от Ca, Sr и Ba. В таблице 5 даны полученные результаты.

Таблица 5

№№ пп	Взято раствора Со мл	Добавлено г	Взвешено [Ca(NH ₃) ₆] [Ca(NO ₂) ₆] г	Вычислено Со г	Найдено Со г	Разность мг
1	3	$\begin{cases} \text{Ca} = 0,1 \\ \text{Sr} = 0,05 \\ \text{Ba} = 0,1 \end{cases}$	0,0770	0,00915	0,00915	—
2	5	$\begin{cases} \text{Ca} = 0,05 \\ \text{Sr} = 0,06 \\ \text{Ba} = 0,05 \end{cases}$	0,1286	0,01525	0,01527	0,02
3	4	$\begin{cases} \text{Ca} = 0,1 \\ \text{Sr} = 0,03 \\ \text{Ba} = 0,04 \end{cases}$	0,1031	0,01220	0,01225	0,05
4	12	$\begin{cases} \text{Ca} = 0,04 \\ \text{Sr} = 0,1 \\ \text{Ba} = 0,03 \end{cases}$	0,3070	0,03660	0,03660	—

В заключение были произведены определения кобальта в присутствии следующих элементов: Ca, Sr, Ba, Zn, Mn, Ni, Cd, Hg, Cu, Pb, находящихся в растворе приблизительно в таких количествах, как указано в данных выше таблицах. В таблице 6 даны полученные результаты.

Таблица 6

№№ пп	Взято раствора Со мл	Взвешено [Ca(NO ₂) ₆] [Co(NH ₃) ₆] г	Вычислено Со г	Найдено Со г	Разность мг
1	5	0,1285	0,01525	0,01527	0,02
2	10	0,2571	0,03050	0,03056	0,06
3	6	0,1537	0,01830	0,01827	0,03
4	3	0,0770	0,00915	0,00915	—
5	9	0,2311	0,02745	0,02746	0,01



Весовое микроаналитическое определение кобальта. Макроаналитический весовой метод определения кобальта, описанный выше, может быть использован и для весового микроаналитического определения этого элемента как в том случае, когда он содержится один в растворе, так и в случае присутствия других элементов.

Выработанный новый микроаналитический весовой метод имеет преимущества перед известными до сих пор микроаналитическими

весовыми методами, из которых упомянем определения в виде пирофосфата кобальта $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [19], [20], в виде антранилата кобальта $\text{Co}[\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N}]_2$ [21] и определение посредством осаждения α -нитрозо- β -нафтолом, в виде соединения $\text{Co}[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{NO})]_{13} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [22].

МЕТОД РАБОТЫ

Вводят в микро стакан или в сосуд Ф. Эмicha, при помощи микробюретки, 0,1—2 мл раствора, содержащего азотнокислый или хлористый кобальт. Добавляют 0,2—0,5 г мелко истолченного NaNO_2 , перемешивают до полного его растворения, а затем добавляют 2—3 капли концентрированной уксусной кислоты. Немедленно покрывают часовым стеклом и несколько минут, время от времени, перемешивают, пока ион Co^{2+} не окислится полностью в Co^{3+} . Затем постепенно прибавляют в избытке NaNO_2 , пока не прекратится или не замедлится выделение окисла азота, а азотистый кобальт не превратится сполна в гексанитрокобальтиат натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Затем добавляют 1—2 мл насыщенного раствора хлоргексамина кобальта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ и слегка перемешивают в течение пяти минут. Немедленно или через несколько минут образуется нерастворимый желтый кристаллический осадок. Оставляют постоять 10 минут и затем фильтруют (через фильтровальную микротрубку или сосуд Ф. Эмicha). Осадок и стенки стакана обмывают 2—3 раза 0,5 мл—1 мл 0,2% раствора хлоргексамина кобальта и затем 2—3 раза 0,5 мл раствора, содержащего 6 мл абсолютного спирта, 4 мл дистиллированной воды и 1—2 капли 0,2% раствора хлоргексамина кобальта. Затем промывают 2 раза

Таблица 7

№№ п/п	Взято раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ мл	Взвешено $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ мг	Содержа- лось Со мг	Найдено Со мг	Разность мг
1	2	2,487	0,296	0,295	—0,001
2	2	2,520	—	0,299	+0,003
3	2	2,516	—	0,298	+0,002
4	2	2,508	—	0,297	+0,001
5	2	2,488	—	0,296	—
6	1,5	1,823	0,222	0,217	—0,005
7	1,5	1,920	—	0,228	+0,006
8	1,5	1,860	—	0,221	—0,001
9	1,5	1,850	—	0,220	—0,002
10	1	1,290	0,148	0,153	+0,005
11	1	1,245	—	0,148	—
12	1	1,248	—	0,148	—
13	0,5	0,630	0,074	0,075	+0,001
14	0,5	0,632	—	0,075	+0,001
15	0,5	0,635	—	0,075	+0,001
16	0,3	0,380	0,045	0,045	—
17	0,3	0,373	0,045	0,044	—0,001
18	0,2	0,255	0,030	0,030	—
19	0,1	0,132	0,015	0,015	—

абсолютным спиртом по 0,3 мл, 2—3 раза абсолютным эфиром по 0,5 мл, высушивают в течение 10 минут в вакуум-эксикаторе и взвешивают.

В таблице 7 даются полученные результаты. Для определений применялся раствор азотнокислого кобальта, содержащий 0,148 мг кобальта в 1 мл раствора.

Весовое микроаналитическое определение кобальта в присутствии никеля. Так как в тех условиях, в которых реагируют ионы кобальта, ионы никеля не реагируют с хлоргексаминном кобальта, метод может применяться также и для микроаналитического отделения и определения кобальта в присутствии никеля. Помимо того, определение может производиться также и в присутствии других элементов.

В основном, работа производится так же, как и в том случае, когда кобальт содержится один в анализируемом растворе. В этом случае рекомендуется брать больший избыток реактива, а именно 2—3 мл насыщенного раствора хлоргексамина кобальта.

В таблице 8 даются полученные результаты.

Таблица 8

№№ пп	Взято раствора		Взвешено [Co(NH ₃) ₆] [Co(NO ₂) ₆] мг	Содержа- лось Co мг	Найдено Co мг	Разность мг
	Co(NO ₃) ₂ мл	NiCl ₂ мл				
1	2	1	2,500	0,296	0,297	+0,001
2	2	0,50	2,510	—	0,298	+0,002
3	2	0,25	2,520	—	0,299	+0,003
4	2	0,25	2,525	—	0,300	+0,004
5	1	0,50	1,320	0,148	0,156	+0,008
6	1	1	1,320	—	0,156	+0,008
7	0,50	0,25	0,620	0,074	0,074	—
8	0,30	0,15	0,365	0,045	0,043	-0,002

Раствор Co(NO₃)₂ содержал 0,148 мг Co в 1 мл раствора.

Раствор NiCl₂ содержал 36,740 мг Ni в 1 мл раствора.

ВЫВОДЫ

1. Предлагается новый метод для макро-и микроаналитического весового определения кобальта в виде комплексного соединения [Co(NH₃)₆] [Co(NO₂)₆].

2. Предлагаемый метод имеет преимущество перед всеми известными до сих пор весовыми методами, будучи значительно более удобным и требуя меньше времени для выполнения. Осаждение производится при обычной температуре, фильтрация следует немедленно, а сушка производится в вакуум-эксикаторе, после промывания абсолютными спиртом и эфиром.

3. Метод дает точные результаты, так как соединение [Co(NH₃)₆] [Co(NO₂)₆] очень трудно растворимо и имеет большой молекулярный вес. Фактор пересчета равен 0,4189.

4. Предлагаемый метод позволяет производить, без всяких изменений, макро- и микроопределения кобальта в присутствии никеля, а также в присутствии других элементов.

5. Метод требует только обычных и дешевых реактивов. Реактив, применяемый для осаждения, а именно хлортексамин кобальта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, получается легко и с большим выходом по методу Бильца [17], [18].

ЛИТЕРАТУРА

1. M. ILINISKI, G. v. KNORRE, Ber., **18**, 699 (1885).
2. R. BERG, Z. anal. Chem., **76**, 191 (1929).
3. O. TOMÍEK, K. KOMAREK, Z. anal. Chem., **91**, 90 (1933).
4. H. FUNK, M. DETT, Z. anal. Chem., **91**, 332 (1933).
5. T. S. WEST, C. A., **47**, 4792 a. (1953).
6. MAJUMDAR KUMAR, AMIL DE KUMAR, C. A., **47**, 10398 f. (1955).
7. JUITSU ENDO, M. MASHIMA, C.A., **48**, 2507 a. (1954).
8. M. MASHIMA, C.A., **48**, 2507 h. (1954).
9. A. OHAČ, L. CRACOVA, C.A., **48**, 3187 h. (1954).
10. R. N. MISRA, S. S. GUHA SIRCAR, C.A., **49**, 15606 d. (1955).
11. TAMOTSU MATSUMOTO, C.A., **49**, 14564 c. (1955).
12. A. TAURINS, Z. anal. Chem., **101**, 357, (1935).
13. F. SIERRA, F. CARCELAS, C.A., **45**, 8395 f. (1951); **46**, 4421 i. (1952).
14. G. SPACU, J. DICK, Z. anal. Chem., **71**, 97. (1927).
15. DESPINA PIRTEA, GH. DUMITRESCU, N. MELENCU, Studii și cercetări de chimie, Acad. R.P.R., **3**, 3—4, 237 (1955).
16. S. M. JORGENSEN, Z. anorg. Chem., **5**, 177 (1894).
17. W. BILTZ, Z. anorg. Chem., **83**, 177 (1913).
18. H. BILTZ, W. BILTZ, *Übungsbeispiele aus der anorganischen Experimentalchemie*, 2. Auflage, 1913, cmp. 166.
19. R. STREBINGER, J. POLLAK, Mikrochem. Acta, **4**, 17 (1926).
20. J. POLLAK, Mikrochim. Acta, **2**, 190 (1924).
21. P. WENGER, CH. CIMERMAN, A. CORBAZ, Mikrochim. Acta, **2**, 314 (1937); Mikrochim. Acta, **27**, 85 (1939).
22. F. HECHT, F. KORKISCH, Mikrochim. Acta, **3**, 313 (1938).

*Лаборатория неорганической и аналитической химии
химического факультета университета
им. К. И. Пархона в Бухаресте*

Ф. МОДРЯНУ, С. ФИШЕЛЬ и А. КАРПОВ

К ВОПРОСУ О МНОЖЕСТВЕННЫХ ПЯТНАХ
В ХРОМАТОГРАФИИ С ДВУМЯ
КОНКУРИРУЮЩИМИ АНИОНАМИ

Явление кометы и крайнее его выражение, множественные пятна, часто встречаются в хроматографии; их отмечают при хроматографировании на бумаге как неорганических, так и органических веществ. Их появление является тем более неприятным, что в специальной литературе лишь весьма редко встречается систематическое и подробное описание и исследование этого явления, причины которого могут быть весьма разнообразны.

Первыми, которые наблюдали образование комет при исследовании некоторых органических кислот, были, по-видимому, Лэгг и Оверелл [1]; это явление объяснялось тем, что кислоты переходили в ионизированные формы, с различным R_f . Точно так же при хроматографировании одно- или двузамещенного фосфорнокислого натрия или калия, Кэрри [2] получал многократные пятна, соответствующие трем ступеням диссоциации, в зависимости от pH. Впрочем, влияние кислотности на образование комет было отмечено еще Поллардом с сотрудниками [3], в случае некоторых комплексообразующих растворителей. Некоторые ионы могут способствовать образованию комет вследствие гидролиза (например Sb^{3+}) или восстановления (например Au^{3+} или Ir^{4+}) [4].

Ганес и Ишервуд [5] также указывали, что, при проявлении в щелочной среде некоторых смесей фосфорных эфиров, появлялись «призрачные пятна» и «хвосты», обусловленные присутствием в хроматографической бумаге неорганических примесей и, в первую очередь, следов Ca^{2+} и Mg^{2+} . При хроматографировании с постепенным элюированием смесью, содержащей соляную кислоту, наблюдается образование кометы трехвалентного железа (Fe III), которое Микаэль Ледерер [6] объяснял образованием различных комплексных катионов и анионов

последнего. Вопрос множественных пятен, появляющихся в результате комплексообразования, был более обстоятельно исследован Эрдемом и Эрленмейером [7], которые указывали, что для иона Cd^{2+} , при использовании в качестве проявителя пропана в смеси с аммиаком, наблюдаются три ясно различимых пятна, соответствующих трем различным аминам. Другие исследования относительно образования комет катионов в присутствии KCN, EDTA или аммиака принадлежат Пикерингу [8], [9], [10].

Весьма важным для выбора растворителей в неорганической хроматографии является тот случай, когда анион соли, подвергающейся хроматографической миграции, отличается от аниона кислоты, присутствующего в проявляющей среде *) при этих условиях, как показал Поллард [16] на примере хлористого стронция, элюированного бутанолом с большим количеством уксусной кислоты, могут появиться два пятна стронция. Этот пример был впоследствии подробно исследован Поллардом с сотрудниками [17], которые распространили исследование хроматографических систем с двумя конкурирующими анионами на хлористые соли некоторых тяжелых металлов**), которые подвергались элюированию смесью — бутанола с уксусной кислотой и водой в пропорции 5:4:1. Вышеупомянутые авторы установили, что, при указанных условиях опыта, Zn, Cd, Al, Mn, Co и Ni давали двойные, отчетливые зоны, обусловленные соответствующими хлористыми и уксуснокислыми солями; исключение составляли Fe и Hg. Пятна уксуснокислых солей представляли собой кометы, обращенные к исходному пункту.

Ввиду того, что исследования Полларда, хотя и приведшие к интересным выводам, ограничивались лишь несколькими катионами и одной единственной проявляющей смесью, а также ввиду того, что эти исследования касались только одного случая, а именно хроматографической конкуренции аниона слабой кислоты (в избытке) с анионом сильной кислоты (в стехиометрическом отношении к катиону тяжелого металла), авторам представлялось интересным исследовать, с хроматографической точки зрения, поведение солей сильных кислот с большим числом катионов при проявлении системами, содержащими сильную кислоту, отличную от кислоты, соответствующей соли, помещенной на фильтровальной бумаге. Авторы исследовали, в частности, азотнокислые соли, а как проявляющую среду — смеси трихлоруксусной кислоты ($\text{pH} = 0,89$) и спиртов***). Как указывали А. Микаэль и К. Вольгаст [19], в подобных смесях происходит этерификация (при 25°C константа скорости реакции трихлоруксусной кислоты с этиловым спиртом $K = 0,00685$, а с *n*-бутиловым спиртом — $K = 0,0120$). Поэтому, для

*) Подобные системы применяются при хроматографическом разделении. Как пример, приводим работы А. Лякура с сотр. [11—14], а также и Ф. Г. Бурстелли с сотр. [15].

**) Изучены также проявляющие смеси, содержащие бензоплацетон в качестве комплексообразователя.

***) Схожие этим растворители употреблялись Поллардом [18].

получения согласующихся результатов, авторы, перед использованием вышеупомянутых смесей в качестве проявителей, подвергали их «старению» в течение одной недели. Таким путем получались, в основном, смеси, которые обладали достаточно постоянным составом и которые, будучи повторно использованы в последующие 2—3 дня, существенно не влияли на R_f и на общий вид пятен после хроматографического проявления и идентификации катионов при помощи надлежащих реактивов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Авторы применяли при своих опытах обычную технику восходящей хроматографии. Во всех случаях они пользовались фильтровальной бумагой Ватман № 1. Пробы помещались в виде пятен диаметром в 5—7 мм, на расстоянии 3 см от нижнего края хроматографической бумаги и на расстоянии 1,5 см одна от другой. Для высушивания пятен бумага оставалась на воздухе 5 минут.

В размещенных пробах катионы: Th^{4+} , UO_2^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} находились в виде азотнокислых солей обычно в 0,1 н растворе азотной кислоты; в некоторых, особо указанных случаях они применялись в виде хлористых солей, обычно в 0,1 н растворе соляной кислоты, а иногда и в виде уксуснокислых солей. Катионы Sb^{3+} , As^{3+} и Sn^{2+} находились только в виде хлоридов в солянокислом растворе.

Проявители указаны в каждом отдельном случае. Обычно они подвергались выдержке для достижения равновесия и применялись на 7-ой день (если не оговорено другое). Насыщение парами в хроматографическом сосуде происходило в течение этого времени; при некоторых контрольных испытаниях постоянства величины R_f (на 8-ой и на 9-ый день) продолжительность предварительного насыщения составляла 24 часа.

Расстояние, на которое простиралось хроматографическое проявление, составляло от 15 до 25 см.

Температура среды, около 19°C, оставалась постоянной в пределах 1°C.

В зависимости от природы исследуемых катионов, идентификация производилась путем смачивания обычными реактивами: дитизоном (в растворе хлороформа), рубеновой кислотой, ализарином (в спиртовом растворе), ализарин-сульфонатом натрия, алюминоном, серпистым аммонием, железистосинеродистым калием, хромовокислым калием, тиомочевинной (в водном растворе). В некоторых случаях, когда катион не был летучим, хроматограмма нагревалась при умеренной температуре для удаления избытка трихлоруксусной кислоты, до идентификации путем смачивания вышеупомянутыми реактивами.

В дальнейшем схематически представлены результаты, полученные для вышеуказанных 18 катионов, с различными проявителями на основе трихлоруксусной кислоты (Cl_3CCOOH) и спиртов. На графике

сплошные линии приближенно изображают пятна со значительной интенсивностью окраски, а прерывистые линии — расплывчатые кометы; в некоторых случаях пунктир дублируется, что указывает на некоторое усиление окраски расплывчатых комет, означающее тенденцию к удвоению пятна; значок x при $R_f = 0,0$ показывает, что на месте помещения пробы остались следы немигрировавшего катиона. Авторы

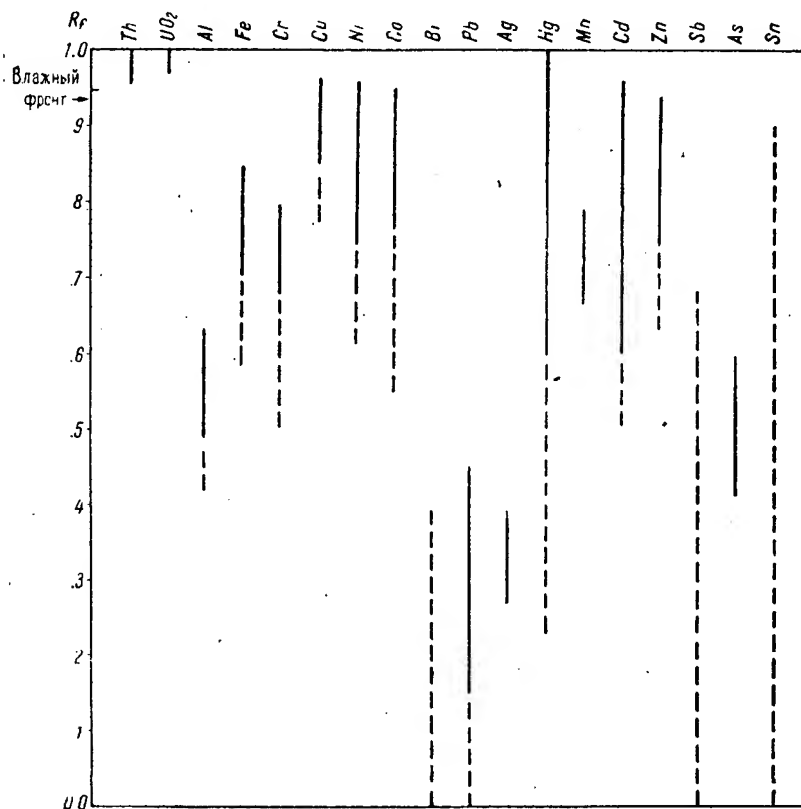


Рис. 1. — Изображение хроматографической миграции в смеси $C_2H_5OH : Cl_3CCOOH$ (25 : 1), подвергнутой созреванию.

отмечают, что, с целью обеспечения постоянства содержания воды в этиловом спирте, 95%-ая смесь получалась путем добавления дистиллированной воды к абсолютному этиловому спирту ч. д. а., в соответствующей пропорции.

а) Смесь 95%-го этилового спирта с трихлоруксусной кислотой (25 : 1) (мл/г).

На рис. 1 представлены результаты, полученные при хроматографическом проявлении азотнокислых солей различных металлов, а в случае Sb, As и Sn — соответствующих хлоридов.

Из рисунка видно, что, за исключением Th и UO_2 , которые, мигрируя с фронтом, дают сплошные пятна, прочие металлы образуют кометы значительной длины, особенно Sn, Sb и Pb, причем, по всей вероятности, происходит гидролиз, обусловленный слишком слабой кислотностью проявляющей среды. По-видимому, то же явление обуславливает образование восходящей кометы, которую образует Bi, причем в точке помещения пробы ($R_f = 0,0$) остается большая часть ее. То же происходит и с Ag, которое восстанавливается до металла, если проявление производится на свету, но в небольшой пропорции по сравнению с Ag, мигрирующим без кометы; поэтому в присутствии серебра предпочтительно работать в темноте как в случае применения этого проявителя, так и при других растворителях. Пятно Cd обнаруживает слабую склонность к удвоению.

Hg также образует комету. Здесь имеет место явление разделения: влажный фронт отделяется от сухого фронта, располагаясь при $R_f = 0,96$; UO_2 и Th мигрируют в промежуток между фронтами, в то время как другие металлы, как это следует из рис. 1, продвигаются вместе с влажным фронтом.

б) Смесь 95%-го этилового спирта с трихлоруксусной кислотой (25:10) (мл/г).

Результаты, полученные с этим проявителем и представленные на рис. 2, относятся к азотнокислым солям; в случае Sb, As и Sn применялись хлориды.

Главным образом наблюдается удлинение пятен катионов, даже в случае Th и UO_2 ; двойные пятна еще не образуются, за исключением кадмия, где это явление становится явным. Однако, с другой стороны, пятна Bi, Pb, Ag, Hg, Sb (и в некоторой мере, и Sn) уменьшаются в размере и получают более резкие очертания. Осадков на месте помещения пробы больше не наблюдается.

Также не замечается никакого разрыва между влажным и сухим фронтами, из-за увеличения кислотности проявителя.

в) Смесь 95%-го этилового спирта с трихлоруксусной кислотой (25:10) (мл/г).

В отличие от предыдущих испытаний все катионы, подлежащие хроматографированию, находились первоначально в виде хлоридов. Результаты приведены на рис. 3.

Сопоставление рис. 2 и 3 выявляет существенную разницу в их поведении. При первоначальном помещении проб в виде хлоридов склонность к образованию комет резко повышается, и в многих случаях образуются двойные пятна. Для того, чтобы отличить пятно, образованное трихлорацетатом, от пятна, вызванного хлоридами металлов, авторы выполнили параллельно хроматограммы нескольких хлоридов, при одной и той же проявляющей среде, а затем локализовали ион хлора Cl^- смачиванием 2 и раствором азотнокислого серебра, промывкой дистиллированной водой, высушиванием и, наконец, действием сероводорода. Результаты приведены на рис. 4.

Как видно, во всех случаях образования двойных пятен, нижнее вызвано хлоридом, в то время как трихлорацетат имеет склонность к более быстрой миграции. В случае восходящей кометы висмута (рис. 3) идентификация иона хлора Cl^- указывает на расположение хлористого висмута в верхней части пятна, а идентификация висмута — на скопление трихлорацетата в нижней части пятна. Ртуть, которая, будучи

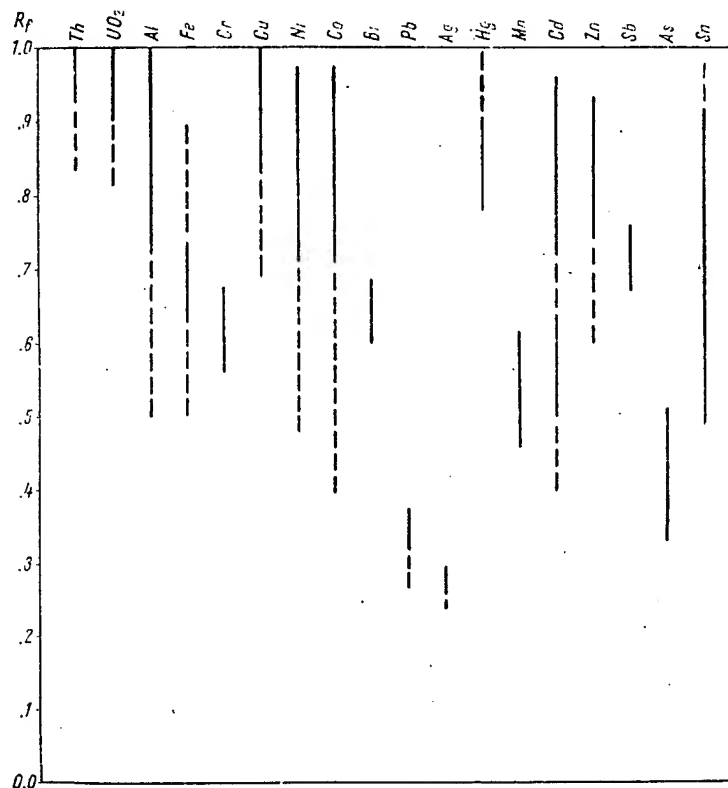


Рис. 2. — Изображение хроматографической миграции в смеси $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{Cl}_3\text{CCOOH}$ (25 : 10), подвергнутой созреванию.

взята в форме нитрата, мигрировала с фронтом растворителя присутствует на этот раз, по-видимому, только в виде HgCl_2 ; такое поведение объясняется пониженной диссоциацией этой соли, которая делает невозможным образование трихлорацетата, несмотря на большой избыток Cl_3CCOOH .

г) Смесь 95%-го этилового спирта с трихлоруксусной кислотой (25: 10) (мл/г).

Для сравнения авторы подвергали хроматографической миграции, в этой смеси, уксуснокислые соли некоторых металлов (рис. 5).

7

153

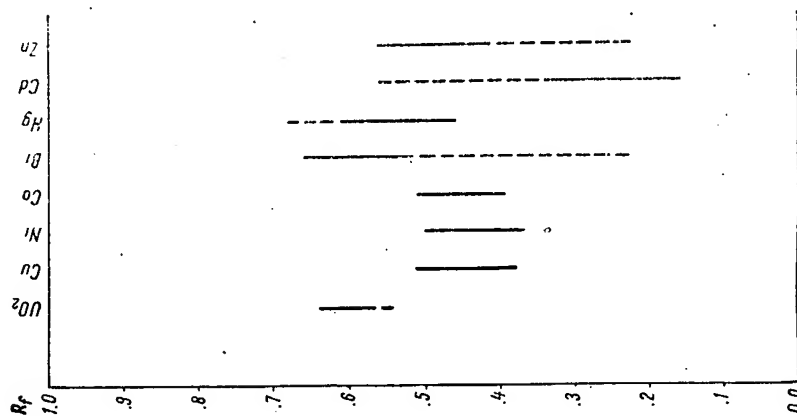


Рис. 4. — Изображение хроматографической миграции хлоридов в смеси $C_2H_5OH : Cl_3CCOON$ (25:10), подвергнутой созреванию (идентифицированы ионы Cl^-).

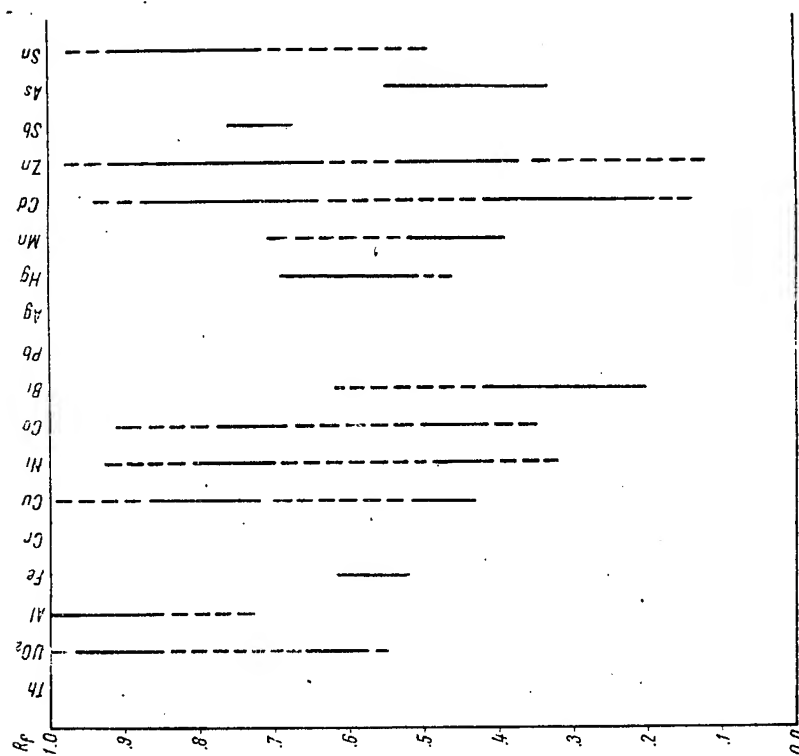


Рис. 3. — Изображение хроматографической миграции хлоридов в смеси $C_2H_5OH : Cl_3CCOON$ (25:10), подвергнутой созреванию (идентифицированы катионы).

154

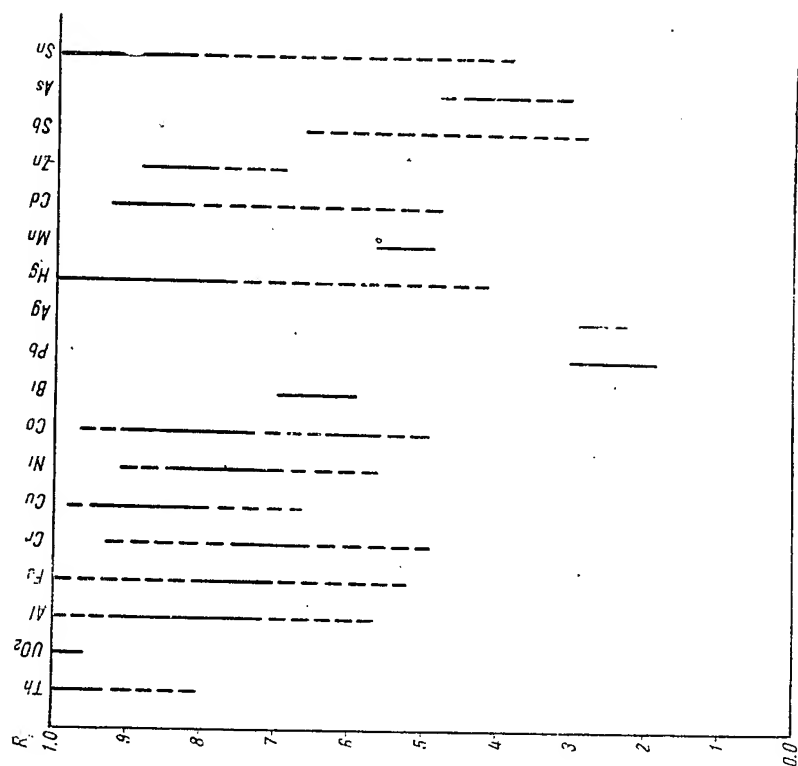


Рис. 6. — Изображение хроматографической миграции в свежей смеси $C_2H_5OH : Cl_3CCOOH$ (25 : 10).

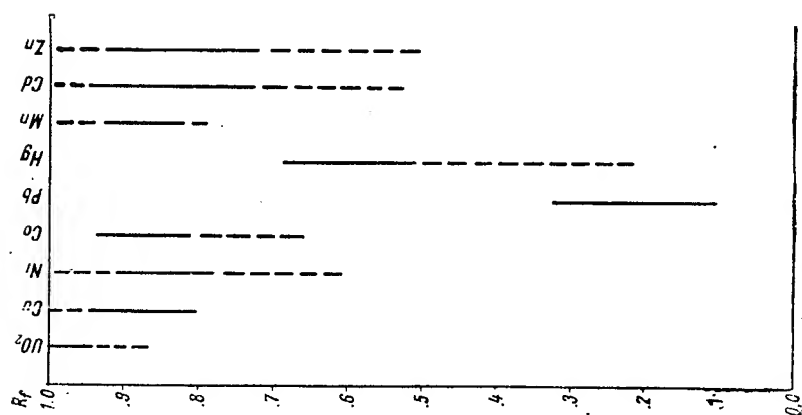


Рис. 5. — Изображение хроматографической миграции некоторых уксуснокислых солей в смеси $C_2H_5OH : Cl_3CCOOH$ (25 : 10), подвергнутой созреванию.

В этом случае только ртуть образует двойное пятно; при этом одна часть катиона мигрирует вместе с фронтом ($R_f = 1,0$, трихлор-ацетат), а другая часть катиона образует длинную комету ($R_f = 0,69$). Любопытно поведение марганца, который мигрирует в непосредственной близости от фронта растворителя, в виде довольно компактного пятна.

д) *Свежая смесь 95%-го этилового спирта с трихлоруксусной кислотой (25:10) (мл/г).*

Для сравнения авторы получали хроматограммы нитратов при помощи свежей смеси того же первоначального состава, что и в разделах б, в и г. С целью понижения до минимума эволюции проявителя трихлоруксусную кислоту (40 г) растворяют в 5 мл дистиллированной воды, при нагревании; после охлаждения раствор вводят в хроматографический сосуд, содержащий 50 мл абсолютного этилового спирта (уже насытившего атмосферу), затем всполаскивают склянку еще 45 мл абсолютного этилового спирта и все вводят в сосуд. После усреднения смеси (3—4 минуты) в сосуд вводят полосы хроматографической бумаги с помещенными на ней пробами, а с целью обеспечения быстрого насыщения атмосферы по отношению ко всем компонентам, в колонку еще вводят кусок фильтровальной бумаги, смоченной водным раствором трихлоруксусной кислоты. Хроматографическое проявление (18,5 см) продолжалось четыре часа.

На рис. 6 приведены полученные этим способом результаты.

Хроматограммы, полученные со свежей смесью, в которой, следовательно, пропорция этилового спирта и трихлоруксусной кислоты (неэтерифицированных) является максимальной, представляют некоторое различие по сравнению с хроматограммами, полученными со смесью, подвергнутой созреванию. Эти различия подчеркивают, что катионы реагируют по-разному на изменение проявляющей среды. Например, в то время как пятно UO_2 перегруппировывается, напоминая поведение этого катиона в том случае, когда среда $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{Cl}_3\text{C COOH}$ имела состав 25:1 (большой избыток этилового спирта), пятна Bi, Pb, Ag и As не претерпевают существенных изменений. Напротив, в случае кобальта ясно вырисовываются два пятна, соединенные кометой (эффект конкуренции вышеупомянутых двух катионов); то же влияние определяет, по-видимому, и значительное удлинение пятна Hg (в пределах R_f 0,42—1,00), а также удлинение пятна Th (R_f 0,80—1,00), хотя в этих случаях нельзя говорить об удвоении пятен.

В случае Sn, Zn и Cd, в присутствии трихлоруксусной кислоты и этилового спирта, максимальное количество катиона группируется в верхней части пятна, в отличие от миграции в выдержанной смеси (раздел б), где распределение по длине пятна было более равномерным или где (Cd) появлялись двойные пятна.

е) *Смесь 95%-го этилового спирта с трихлоруксусной кислотой (25:20) (мл/г).*

Проявление этой смесью азотнокислых солей (а в случае Sb, As и Sn хлоридов) приводит к результатам, схематически представленным на рис. 7.

Из сравнения рис. 7 и 2 вытекает, что обогащение растворителя трихлоруксусной кислотой приводит к значительному уменьшению R_f большинства исследованных катионов. В случае Al и Cd образуются двойные пятна; в случае Fe идентификация алюминоном, с последующей обработкой NH_3 , выявляет две зоны, являющиеся продолжением одна другой: нижняя часть ($R_f = 0,50$) карминово-фиолетового цвета, а верхняя часть ($R_f = 0,50$) — фиолетового цвета.

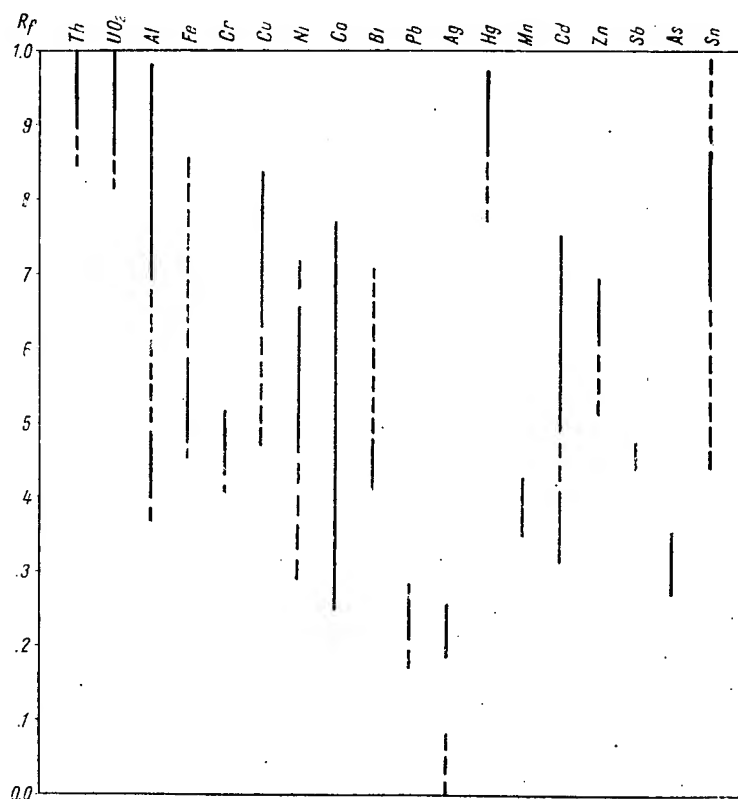


Рис. 7. — Изображение хроматографической миграции в смеси $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{Cl}_3\text{CCOOH}$ (25 : 26), подвергнутой созреванию.

ис) Трихлоруксусноэтиловый эфир, насыщенный водой.

С целью установления роли, выполняемой трихлоруксусноэтиловым эфиром в хроматографической миграции азотнокислых солей, авторы не использовали это соединение как чистый проявитель, насыщенный водой. Все исследуемые азотнокислые соли (Th, UO_2 , Al, Fe, Cr, Cu, Ni, Co, Bi, Pb, Ag, Mn, Cd, Zn), а также и хлориды Sb, As и Sn оставались неподвижными на месте их помещения. Исключение составляла только Hg, которая образует восходящую комету (до $R_f = 0,63$).

з) Смесь трихлоруксусноэтилового эфира (насыщенного водой) с трихлоруксусной кислотой (25:1) (мл/г).

Все азотнокислые соли образуют пятна на месте их помещения; следующие катионы образуют кометы, которые поднимаются с места помещения: Cu ($R_f = 0,37$), Co ($R_f = 0,13$), Pb ($R_f = 0,17$), Ag ($R_f = 0,32$), Cd ($R_f = 0,26$), Zn ($R_f = 0,15$), Sb ($R_f = 0,09$). Ион Hg образует два пятна ($R_f = 0,0$ и $R_f = 0,84$), соединенные кометой.

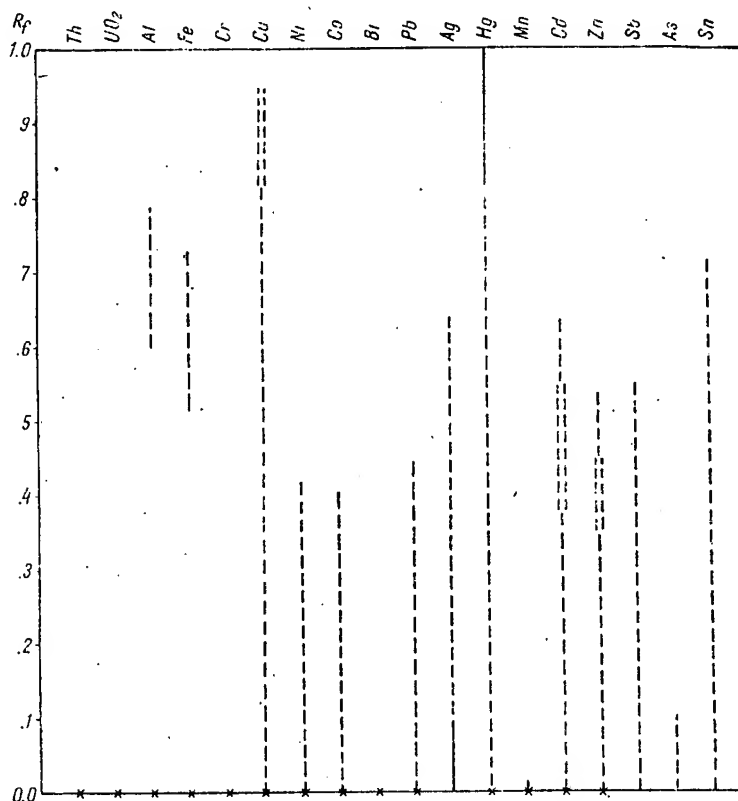


Рис. 8. — Изображение хроматографической миграции в смеси $\text{Cl}_3\text{CCOOC}_2\text{H}_5 : \text{Cl}_3\text{CCOOH}$ (25 : 5).

и) Смесь трихлоруксусноэтилового эфира (насыщенного водой) с трихлоруксусной кислотой (25:5) (мл/г).

Полученные в этом случае хроматограммы схематически изображены на рис. 8.

Увеличение количества кислоты в растворителе вызывает большую подвижность катионов. Большинство катионов обуславливает образование удлиненных комет, которые в некоторых случаях обнаруживают склонность к образованию двойных резко очерченных пятен.

В случае ртути наибольшая часть металла представляется в виде трихлорацетата; в других случаях преобладает азотнокислое соединение, остающееся неподвижным на месте помещения пробы ($R_f = 0,0$).

Поведение азотнокислых солей в смесях *жс*, *з* и *и*, на основе трихлоруксусноэтилового эфира объясняет уменьшение R_f при проявлении смесью $C_2H_5OH : Cl_3CCOOH$ (25:20), а также и удлинение пятен, обнаруженное, например, у Th и UO_2 . Эти явления обусловли-

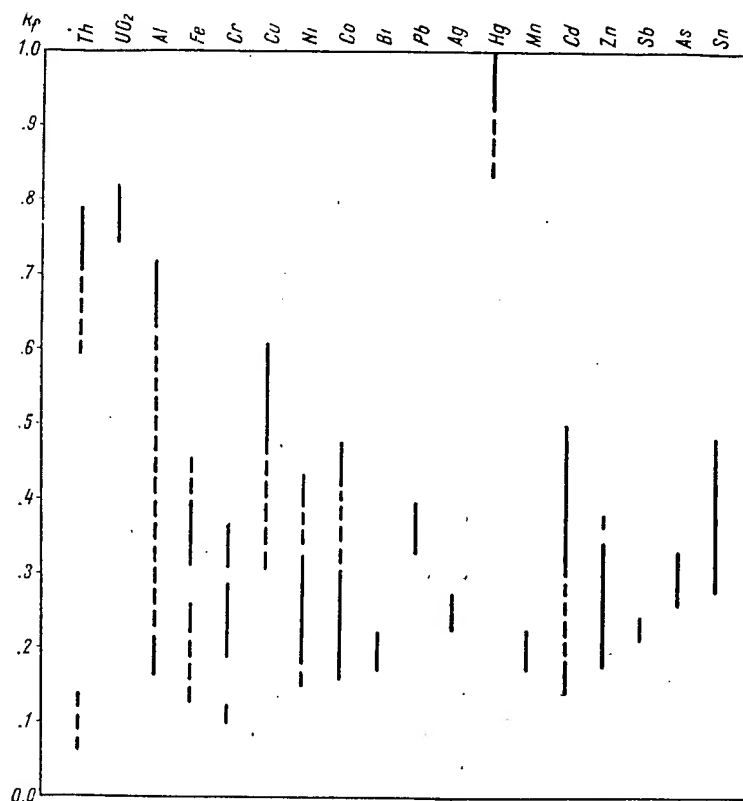


Рис. 9. — Изображение хроматографической миграции в смеси $n-C_2H_5OH : Cl_3CCOOH$ (25 : 10).

ваются повышенным количеством трихлоруксусноэтилового эфира, наряду со спиртом, в этом последнем растворителе, в результате этерификации.

Исследуя хроматографическую миграцию хлористых солей некоторых металлов в растворителях, состоящих из смеси спиртов с соляной кислотой, Валькер и Ледерер [20] указали, что значения R_f уменьшаются при удлинении цепи используемого спирта, в частности, в случае *n*-бутилового и *n*-амилового спиртов.

Поэтому авторам казалось интересным исследовать влияние замены в смесях этилового спирта двумя вышеупомянутыми спиртами, как с точки зрения цитируемых выше авторов, так и с точки зрения явления многократного пятна.

к) Смесь *n*-бутилового спирта (насыщенного водой) с трихлоруксусной кислотой (25 : 10) (мл/г).

На рис. 9 схематически представлены хроматограммы, полученные при проявлении этой смесью проб азотнокислых солей в случае (Sb, As, Sn-хлористых солей).

В случае Sb значения R_f снижены; это снижение имеет пропорционально гораздо большее значение для Sb, чем для As, так что происходит инверсия в порядке миграции. Из всех исследованных катионов только Hg продолжает мигрировать вместе с фронтом растворителя. В основном, пятна лучше сгруппированы у их центра, так что для некоторых пятен разница между фронтальным и нижним R_f становится весьма малой, подходящей для разделений (0,03 . . . 0,08). Кометы образуются реже, образование же двойных пятен трихлорацетата и нитрата является более отчетливым (Ni, Co, Cd).

Интересным является поведение Al, Fe и Cr в указанном растворителе (рис. 10).

После локализации алюминием, в случае алюминия вырисовываются два пятна, причем нижнее пятно является более резко выраженным. В случае трехвалентного железа четко вырисовываются четыре последовательных пятна (верхнее — темно-фиолетового цвета, затем второе — карминового цвета ($R_f = 0,26$) и еще два фиолетовых пятна ($R_f = 0,20$ и $0,15$)), как и в случае трехвалентного хрома, где первые три пятна являются продолжением одно другого, но различаются все же оттенком окраски (верхнее пятно — бледно-фиолетового цвета, второе — темно-фиолетового цвета ($R_f = 0,28$), третье — карминового цвета ($R_f = 0,23$), а нижнее пятно — фиолетового цвета ($R_f = 0,13$)). В этих случаях авторы приписывают размножение пятен комплексообразованию, благоприятствуемому проявляющей средой.

Следует отметить и поведение Th. Одновременно с уменьшением R_f главного пятна этого элемента, при $R_f = 0,14$, появляется второе, весьма бледное пятно.

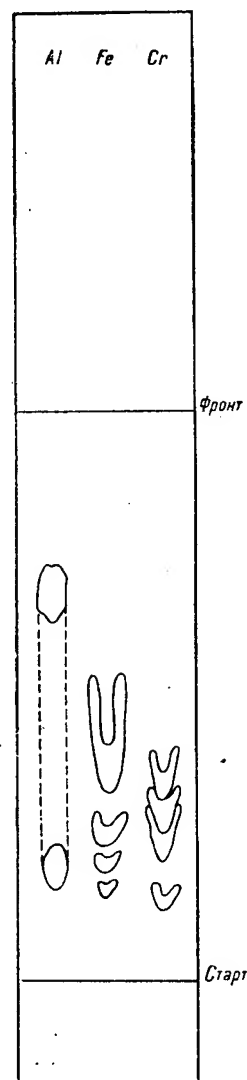


Рис. 10. — Хроматограмма Al, Fe и Cr, полученная при помощи смеси *n*-C₄H₉OH : Cl₃C. COOH (25 : 10).

* Согласно обозначениям, введенным Лякуром с сотрудниками, — разница $(B-A)/C$.

л) Смесь *n*-амилового спирта (насыщенного водой) с трихлоруксусной кислотой (25 : 10) (мл/г).

Хроматограммы, полученные в указанных условиях (рис. 14), представляют большое сходство с хроматограммами, полученными в ранее указанном случае (рис. 9).

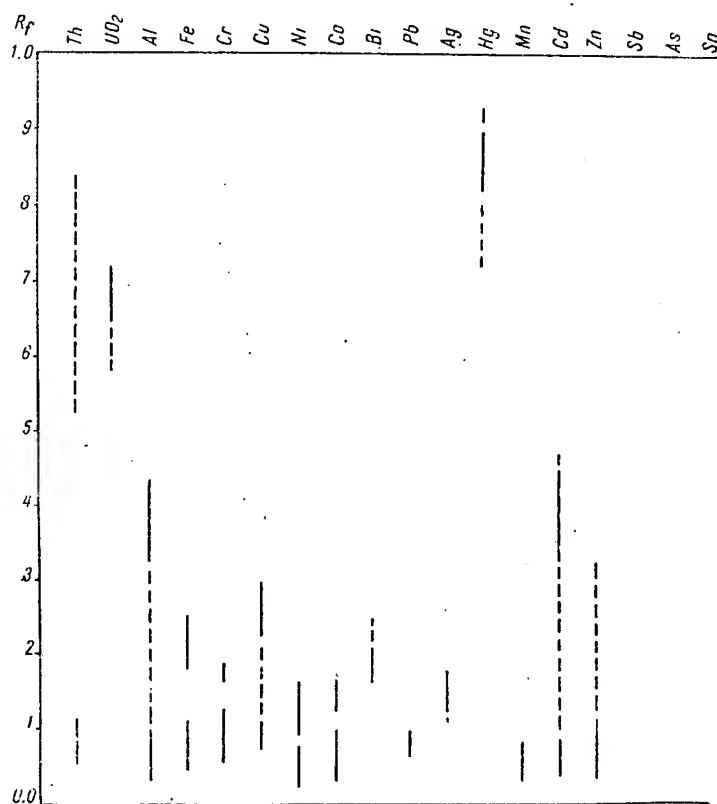


Рис. 14. — Изображение хроматографической миграции в смеси $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH} : \text{Cl}_3\text{CCOOH}$ (25 : 10).

Уменьшение значений R_f является в данном случае еще более резко выраженным (см. Hg); замечается инверсия порядка миграции у Pb и Ag.

В случае Cu, Ni, Co и Cd образуются двойные пятна, из которых верхнее содержит меньшее количество катиона (трихлорацетат); Bi и Zn образуют восходящие кометы, которые обнаруживают ту же пониженную склонность к превращению нитрата в трихлорацетат.

Алюминий также образует два пятна, связанные кометой. Железо (идентификация алюминоном) образует три пятна, из которых верхнее, фиолетового цвета, располагается отдельно от остальных двух, смеж-

ных, отличающихся друг от друга лишь окраской: верхнее карминового цвета ($R_f=0,11$), а нижнее бледно-фиолетового ($R_f=0,08$). Хром ведет себя аналогичным образом: верхнее пятно, изолированное, бледно-фиолетового цвета; за ним следует пятно темно-фиолетового цвета ($R_f=0,13$) и третье пятно карминового цвета ($R_f=0,07$).

В случае тория удвоение пятна является еще более резко выраженным. После выявления ализарином верхнее пятно становится значительно более бледным нежели нижнее пятно ($R_f=0,11$).

м) Смесь *n*-гексилового спирта (насыщенного водой) с трихлоруксусной кислотой (25 : 10) (мл/г).

Этой смесью были хроматографически проявлены только азотнокислые соли Th и UO_2 . Пятно UO_2 остается единым, хотя и продолжает удлиняться ($R_f=0,71—0,47$); Th образует отчетливо ограниченное пятно в пределах $R_f=0,06—0,02$; реакция с ализарином не позволяет говорить с уверенностью об образовании паразитарного пятна при более высоких значениях R_f .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты, полученные для хроматографических систем с двумя анионами сильных кислот, показывают, что образование двойных пятен не протекает автоматически, какой бы ни был растворитель, используемый для проявления. Равновесие между нитратом и трихлорацетатом может быть смещено в ту или другую сторону, при изменении пропорции трихлоруксусной кислоты в проявителе или природы спирта.

Исследование некоторых смесей C_2H_5OH с Cl_3CCOOH показывает, что, по мере возрастания количества трихлоруксусной кислоты, миграция катионов уменьшается, и пятна, образуемые ими, становятся более компактными; несмотря на то, что большинство ионов исследованных металлов образует кометы, некоторые катионы (Pb, Ag, Hg, Sb, Si) остаются хорошо сгруппированными. Так как некоторые из этих катионов имеют разные R_f , возможно их хроматографическое разделение, которое осуществляется наилучшим образом на полосках хроматографической бумаги, нарезанных по Маттиасу [21] (размеры, принятые авторами, отличаются от его размеров) (рис. 12); применяемая смесь: C_2H_5OH (95%): Cl_3CCOOH (25 : 10) (мл/г); идентификация посредством сернистого аммония.

Этим же растворителем разделяется Sb и As.

Использование в проявляющей среде спиртов с более длинной цепью благоприятствует появлению двойных пятен. Это является очевидным в особенности в случае Th; здесь в растворителях на основе высших спиртов, по мере возрастания числа атомов углерода в цепи, усиливается пятно в области малых R_f . Это явление может быть объяснено тем, что в подобных средах превращение нитратов в трихлорацетаты, при уменьшении диссоциации трихлоруксусной кислоты, протекает с меньшей интенсивностью.

При использовании спиртов с более длинной цепью (4—5 С) возникают многократные пятна на месте нахождения Fe и Сг, факт, который не может быть истолкован иначе, как только в смысле образования комплексов этих металлов. Еще Эрдем и Эрленмейер [7] указывали, что на хроматографической бумаге имеет место стабилизация комплексных соединений, так что они могут образовывать ясно различимые пятна. Тот факт, что в случае, исследуемом авторами, подобные пятна образуются лишь при проявлении растворителями на основе высших спиртов, может быть поставлен в связь с пониженной полярностью последних.

Приведенные выше выводы Ледерера, касающиеся уменьшения R_f при введении в проявитель спиртов с 4—5 углеродными атомами, подтверждаются и в рассматриваемом авторами случае.

Этерификация играет также важную роль. В трихлоруксусноэтиловом эфире, без спирта, превращение нитратов в трихлорацетаты затруднено, что доказывается осадками, образуемыми нитратами на линии слоя, даже и тогда, когда пропорция трихлоруксусной кислоты возрастает в значительной степени.

Образование двойных пятен зависит и от природы аниона, с которым вначале был связан катион. Когда на бумагу помещают нитраты (или ацетаты), пятна скопляются в верхней части хроматограмм; при применении хлоридов, образование двойных пятен становится более интенсивным, благодаря менее заметному превращению хлорида в трихлорацетат. В основном, трихлорацетаты являются соединениями, мигрирующими с большей скоростью.

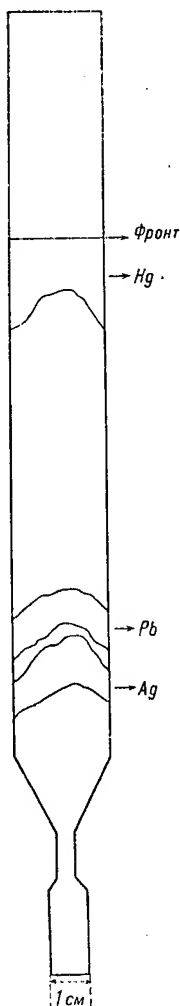
Наконец, результаты, полученные авторами, показывают, что не все катионы обладают одинаковой способностью к образованию двойных пятен. В исследованных авторами случаях наибольшую склонность к удвоению проявляет, по-видимому, ион кадмия.

ВЫВОДЫ

В хроматографических системах с двумя конкурирующими анионами, происходящими из сильных кислот, явление множественного пятна проявляется не во всех случаях. На образование двойных пятен влияют: природа аниона, соединяющего с катионом соли, помещенной на хроматографическую бумагу,

Рис. 12. — Хроматографическое разделение Hg, Pb и Ag с проявителем $C_5H_5OH:Cl_3CCOOH$ (25 : 10) (мл/г).

природа самого катиона, а также природа растворителей, используемых для проявительной смеси, и их пропорция.



В общем, системы с двумя конкурирующими анионами способствуют образованию комет, а иногда и двойных пятен; это не значит, однако, что в некоторых случаях они не могут быть использованы для эффективных хроматографических разделений. В качестве примера, на основании исследования некоторых смесей спиртов с трихлоруксусной кислотой, указывается, что ионы Hg, Pb и Ag, так же как и ионы Sb и As, могут быть, при желании, разделены.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. F. H. LUGG, B. T. OVERELL, *Nature*, **160**, 87 (1947).
2. A. S. CURRY, *Nature*, **171**, 1026 (1953).
3. F. H. POLLARD, J. F. W. MCOMIE, I. I. M. ELBEIN, *J. Chem. Soc.*, 466 (1951).
4. M. LEDERER, *Anal. Chim. Acta*, **4**, 629 (1950); ср. E. LEDERER, M. LEDERER, *Chromatography*, Изд. II, Elsevier, Amsterdam, 1957, стр. 122.
5. C. S. HANES, F. A. ISHERWOOD, *Nature*, **146**, 1107 (1949).
6. M. LEDERER, *Nature*, **171**, 727 (1953).
7. B. ERDEM, H. ERLÉNMEYER, *Helv. Chim. Acta*, **37**, 2220 (1954).
8. W. F. PICKERING, *Anal. Chim. Acta*, **8**, 344 (1953).
9. W. F. PICKERING, E. B. JACOBS, *Anal. Chim. Acta*, **12**, 436 (1955).
10. W. F. PICKERING, *Anal. Chim. Acta*, **15**, 337 (1957).
11. A. LACOURT, J. BARUH, J. GILLARD, *Mikrochemie*, **34**, 205 (1949).
12. A. LACOURT, G. SOMMERREYNS, E. DE GEYNDT, *Mikrochemie*, **36—37**, 312 (1951).
13. A. LACOURT, G. SOMMERREYNS, G. WANTIER, *Analyst*, **77**, 943 (1953).
14. A. LACOURT, *Ind. Chim. Belge*, **20**, 267 (1955).
15. F. H. BURSTALL, R. P. LINSTEAD, R. A. WELLS, *J. Chem. Soc.*, 516 (1950).
16. F. H. POLLARD, *British Med. Bull.*, **10**, 187 (1954).
17. F. H. POLLARD, J. F. W. MCOMIE, J. V. MARTIN, C. J. HARDY, *J. Chem. Soc.*, 4332 (1955).
18. F. H. POLLARD, J. F. W. MCOMIE, *Endeavour*, **10**, No. 40 (1951).
19. A. MICHAEL, K. WOLGAST, *B.* **42**, 3157 (1909).
20. W. R. WALKER, M. LEDERER, *Anal. Chim. Acta*, **5**, 185, 191 (1951).
21. W. MATTHIAS, *Der Züchter*, **24**, 383 (1954).

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES CATALYSEURS SOLIDES

II. ÉTUDE DE LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DU CATALYSEUR UTILISÉ DANS LE PROCESSUS DE CONVERSION DU MÉTHANE

PAR

I. V. NICOLESCU, MAXIMILIAN SPINZI, CRISTIANA FORDEA et ION COSTOV

Depuis quelques années, on accorde une attention particulière à l'étude de l'état électronique des catalyseurs solides à constituants actifs — métaux réduits ou oxydes — en déterminant la variation de la conductibilité électrique spécifique en fonction de la température. La conductibilité électrique, dépendant directement de la structure électronique des corps solides, par le transport des ions et des électrons sous l'influence d'un champ électrique extérieur, est mise en liaison avec l'activité des catalyseurs solides, ainsi qu'avec le mécanisme de la chimisorption et avec la catalyse hétérogène en général.

Si le phénomène catalytique primaire, caractérisé par la chimisorption du réactant (le gaz) à la surface du catalyseur, est interprété comme un système accepteur-donneur d'électrons, il serait intéressant de connaître le domaine de température pour lequel le catalyseur mixte — formé d'un mélange d'oxydes facilement et difficilement réductibles, ou seulement d'un mélange d'oxydes difficilement réductibles et de métaux réduits — présente un caractère de semi-conducteur, «n» ou «p». Il s'agit du phénomène décrit par K. Hauffe [1], [2], [3], dans sa théorie de la «couche limite de chimisorption» lorsque des oxydes tels que ZnO, NiO jouent le rôle de donneur d'électrons (cas de la chimisorption d'oxygène) et d'accepteur d'électrons (cas de la chimisorption d'hydrogène), entre certaines limites de température.

Dans le premier cas, la chimisorption de l'oxygène par le semi-conducteur «n» (ZnO) fera baisser la conductibilité électrique à cause de la diminution du nombre des transporteurs de charges électriques dans la couche limite, tandis que dans le cas du semi-conducteur «p» (NiO), la conductibilité électrique augmentera à cause de l'augmentation du nombre des charges électriques dans la couche limite.

Le phénomène aura lieu d'une manière inverse pour la chimisorption du H_2 sur les mêmes oxides semi-conducteurs ; c'est le cas de la chimisorption qui fournit des électrons au solide (au catalyseur).

Ces propriétés électro-énergétiques des composants catalytiques actifs (NiO , ZnO , Cr_2O_3 , CuO , TuS_2) ont été confirmées expérimentalement et théoriquement, surtout, par Jean Decrue et B. Susz [4], Taylor et Thon [5], Völke [6], Guillery [7], Baumbach et Wagner [8], S. J. Elovici et C. M. Jabrova [9], S. Z. Roghinski [10], F. F. Wolkenstein [11], etc.

En général, les auteurs mentionnés ont étudié la variation de la conductibilité électrique, avec la température — dans un courant d'oxygène, d'hydrogène, d'azote ou d'hélium — de certains oxydes purs, dont on connaissait déjà les propriétés semi-conductrices.

Il y a peu de recherches qui examinent la conductibilité électrique des catalyseurs industriels, surtout pour des domaines de température concernant leur utilisation pratique.

Nous nous sommes donc proposé d'apporter notre contribution à l'étude de la conductibilité électrique des catalyseurs solides, en examinant :

- la variation de la conductibilité avec la température et dans un courant de O_2 ou de H_2 , de quelques catalyseurs industriels ;
- le domaine des températures d'utilisation pratique de ces catalyseurs ;
- s'il existe une corrélation entre l'activité réelle des catalyseurs, la variation de la conductibilité électrique et le caractère de semi-conducteur des catalyseurs formés avec plusieurs composants ;
- l'influence du support sur la conductibilité électrique et sur l'état semi-conducteur de certains oxydes semi-conducteurs, considérés comme composants actifs.

L'existence d'un nombre aussi élevé que possible de données expérimentales contribuera à l'avenir à l'élucidation du mécanisme électrostructural de la catalyse hétérogène.

Le catalyseur utilisé dans le processus de conversion catalytique du CH_4 , afin d'obtenir le mélange gazeux nécessaire à la synthèse de l'ammoniac ($N_2 + 3H_2$), ou du gaz de synthèse, n'avait pas encore été étudié à ce point de vue.

On sait que ce catalyseur est composé de NiO (composant actif) et de MgO (promoteur et stabilisateur thermique), ayant comme support du kaolin, ou des mélanges de kaolin et de bauxite, avec ou sans addition de Al_2O_3 . Ce catalyseur est réduit ensuite, avec formation de nickel finement dispersé dans la masse du support.

Nous nous sommes également proposé d'étudier la variation de la conductibilité électrique de ce catalyseur avec la température, dans un courant de O_2 ou de H_2 , à des températures de $100-640^\circ C$, tout en sachant que l'activité pratique du catalyseur est comprise entre 600 et $700^\circ C$.

L'installation que nous avons utilisée ne nous a pas permis de dépasser la température de $640^\circ C$.

Ce qui nous intéressait tout particulièrement, c'était de savoir s'il existe un domaine de température où l'état semi-conducteur du catalyseur apparaît avec une manifestation différente de sa conductibilité électrique par rapport à l'adsorption de O_2 et de H_2 , et si ce domaine de température correspond à l'activité réelle du catalyseur.

Nous avons étudié le catalyseur non réduit, sachant que NiO est un semi-conducteur du type «p».

PRÉPARATION ET COMPOSITION DU CATALYSEUR

Le support du catalyseur est formé de 65% kaolin, 30% Al_2O_3 et de 5% MgO (ces derniers produits calcinés préalablement à 500°C).

Ce support est imprégné avec une solution concentrée d'azotate de nickel. Après séchage, on calcine à 900°C, pendant 5 heures.

La composition du catalyseur est la suivante :

NiO = 19% ; MgO = 4,5% ; SiO_2 = 31% ; Al_2O_3 = 43% ;

Fe_2O_3 = 0,9% ; substances non dosées = 1,6%.

DESCRIPTION DU PROCÉDÉ

On a employé un microréacteur confectionné d'un bloc d'acier inoxydable au Ni-Cr, et traversé par une chambre de réaction cylindrique d'un diamètre de 9,7 mm. Cette chambre était isolée par un cylindre en silimanite. Sa capacité utile était de 4 cm³.

On introduit une quantité de 1,2 g de catalyseur préalablement réduit en poudre (granulation de 0,5 mm).

Le contact électrique est fait par deux pistons métalliques bien polis, inoxydables à haute température et réglés par une vis micrométrique qui permet d'obtenir une pression constante sur les granules du catalyseur. Le microréacteur est pourvu de toutes les annexes nécessaires pour l'introduction, pendant le travail, du gaz sec et purifié. Le chauffage est assuré par un four électrique réglable à $\pm 2^\circ C$ près.

On a utilisé pour les mesures un pont de type Graft, un montage de zéro et, comme instrument de zéro, un galvanomètre d'une sensibilité de 10^{-8} .

Le pont est alimenté par un courant de 4,5 V par un accumulateur, et de 90 V par une batterie anodique. On détermine la variation de la résistance électrique de 20 en 20°C.

Les résultats obtenus ont été inscrits dans les diagrammes des figures 1 et 2, avec \log de $1/R$ sur l'ordonnée, et sur l'abscisse les températures exprimées en $1/T \cdot 10^3$, T étant la température absolue.

Le courant de gaz pénètre dans le microréacteur au moment de la lecture de la résistance électrique.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

La figure 1 comprend les diagrammes qui expriment la conductibilité électrique du support utilisé, en fonction de la variation de la température et dans un courant de O_2 ou de H_2 .

On observe une augmentation, marquée, de la conductibilité électrique, qui commence à $300^\circ C$, sans que l'on puisse déceler quelque changement dans la valeur de la conductibilité, en présence de O_2 ou de H_2 , jusqu'à $560^\circ C$. Mais à partir de $560^\circ C$ et jusqu'à $640^\circ C$, la conductibilité électrique du support augmente environ 10 fois dans le courant de H_2 , par rapport aux valeurs obtenues avec le courant de O_2 (courbe 2, fig. 1, tableau 1).

Dans ce régime thermique de $560-640^\circ C$, le support se comporte comme un semi-conducteur du type « n ».

Il est intéressant de suivre les diagrammes de la figure 2, qui expriment la variation de la conductibilité électrique du catalyseur dans un courant de O_2 ou de H_2 .

Tableau 1

Support

Temp. $^\circ C$	Conduct. électrique $\Omega^{-1} cm^{-1}$		Log $1/R$	
	H_2	O_2	H_2	O_2
240	$7,2 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-5}$	-8,08	-8,14
320	$58,8 \cdot 10^{-5}$	$76,7 \cdot 10^{-5}$	-7,24	-8,07
480	$66,6 \cdot 10^{-4}$	$91 \cdot 10^{-4}$	-6,08	-6,04
560	$18,2 \cdot 10^{-3}$	$23 \cdot 10^{-3}$	-5,74	-5,63
640	$41,6 \cdot 10^{-2}$	$25 \cdot 10^{-3}$	-4,40	-5,50

Tableau 2

Catalyseur

Temp. $^\circ C$	Conduct. électrique $\Omega^{-1} cm^{-1}$		Log $1/R$	
	H_2	O_2	H_2	O_2
240	$8,3 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-5}$	-8,06	-8,11
320	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$90 \cdot 10^{-5}$	-7,20	-7,06
480	$90 \cdot 10^{-4}$	$100 \cdot 10^{-4}$	-6,06	-6,02
560	$18 \cdot 10^{-3}$	$25 \cdot 10^{-3}$	-5,70	-5,60
640	$50 \cdot 10^{-3}$	$71 \cdot 10^{-2}$	-5,30	-4,15

Dans ce cas intervient aussi la composante NiO .

Entre 560 et $640^\circ C$, le phénomène se déroule d'une manière inverse par rapport au support, c'est-à-dire que la conductibilité augmente dans

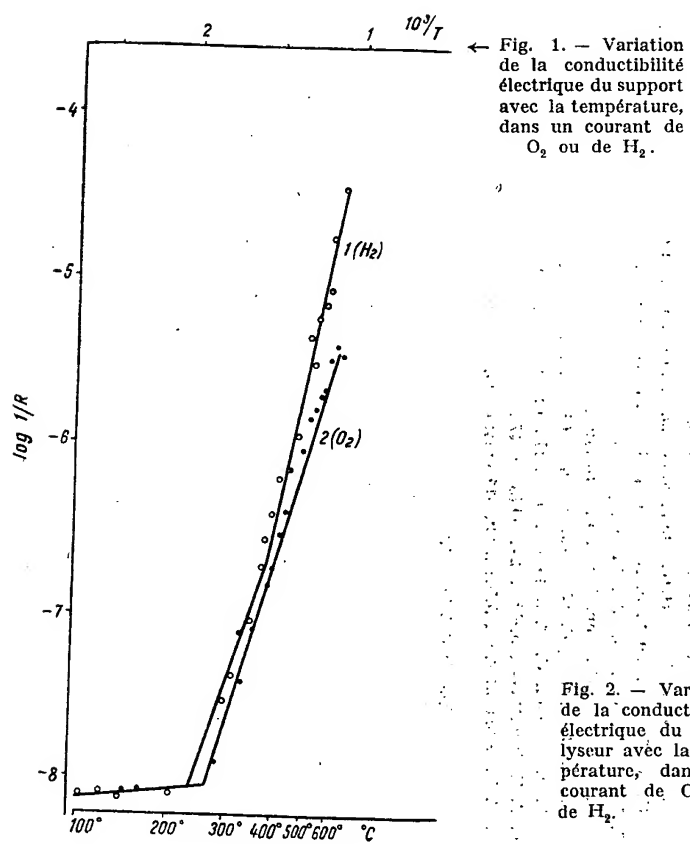
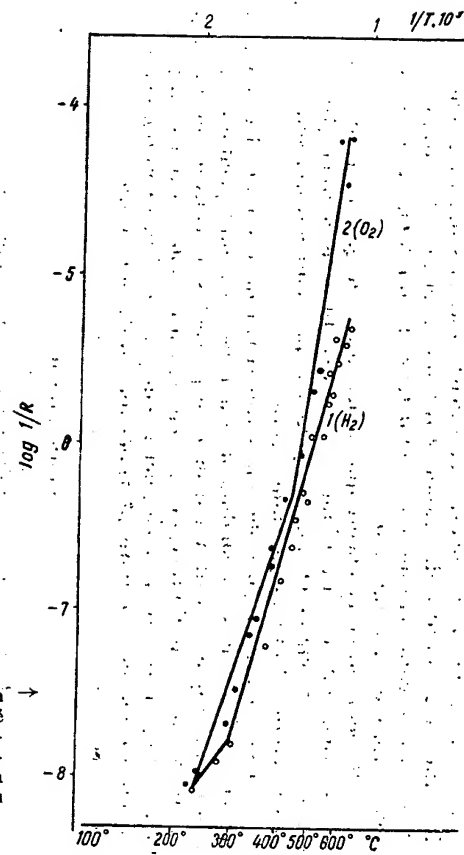


Fig. 2. — Variation de la conductibilité électrique du catalyseur avec la température, dans un courant de O_2 ou de H_2 .



un courant de O_2 , par rapport aux valeurs obtenues dans un courant de H_2 (tableau 2), l'ordre de grandeur restant le même. Ces résultats sont conformes au caractère de semi-conducteur «p» du NiO, caractère également imprimé au catalyseur.

On peut supposer encore que, dans ce cas, le gaz n'est adsorbé que par le NiO, soit à cause d'une trop courte durée de contact (10''—20'') entre le catalyseur et O_2 ou H_2 , pour chaque température, soit à cause du caractère sélectif de la chimisorption.

Il est pourtant possible que l'apparition de cet état électronique, qui correspond au semi-conducteur du type «p», soit spécifique à l'activité catalytique du catalyseur dans le processus de conversion du CH_4 , d'autant plus que l'intervalle de température (560 — 640°C) entre les limites duquel se manifeste ce phénomène est précisément la température caractéristique de l'activité pratique du catalyseur étudié.

BIBLIOGRAPHIE

1. K. HAUFFE, *Reaktionen an und in festen Stoffen*, Springer, Berlin (1955).
2. H. J. ENGELL, K. HAUFFE, *Z. Elektrochem.*, **57**, 762 (1953).
3. — *Z. Elektrochem.*, **57**, 776 (1953).
4. J. DECRUE, B. SUSZ, *Helv. Chim. Acta*, **39**, 2, 619; **39**, 3, 812 (1956).
5. H. A. TAYLOR, THON, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4169 (1952).
6. I. VÖLKE, *Ann. Physik.*, **14**, 193 (1932).
7. P. H. GUILLERY, *Ann. Phys.*, **14**, 216 (1932).
8. H. H. BAUMBACH, C. WAGNER, *Z. Phys. Chem.*, **24**, 59 (1934).
9. S. J. ELOVICI, G. M. JABROVA, *J. F. H.*, **12**, 1761 (1939).
10. S. Z. ROGHINSKI, *J.F.H.*, **21**, 1143 (1947).
11. F. F. WOLKENSTEIN, *J.F.H.*, **22**, 311 (1948); **23**, 317 (1949).

Communiqué le 6 juin 1956

PRINTED IN RUMANIA

Imprimerie N° 3
29, B-dul 6 Martie
Bucarest

Sanitized Copy Approved for Release 2010/04/20 : CIA-RDP80T00246A047500230001-9

Lei 7,65

Sanitized Copy Approved for Release 2010/04/20 : CIA-RDP80T00246A047500230001-9